



**Jéssica Sara
Martin Pereira**

**Otimização de revestimentos poliméricos em rolhas
de cortiça natural**



**Jéssica Sara
Martin Pereira**

Otimização de revestimentos poliméricos em rolhas de cortiça natural

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Dmitry Victorovich Evtyugin, Professor Associado com Agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e Engenheiro Rui Silva da Cork Supply Portugal.

Dedico este trabalho á minha mãe, avó e namorado.

O júri

Presidente

Doutora Maria Inês Purcell de Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor Dmitry Victorovich Evtugin
Professor associado com agregação do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Doutor João André da Costa Tedim
Investigador Auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

É com muita satisfação que expresso aqui o mais profundo agradecimento a todos aqueles que tornaram a realização deste trabalho possível.

Agradeço ao professor Doutor Dmitry Victorovich Evtyugin, orientador desta tese, pela disponibilidade e conhecimentos transmitidos na concretização deste trabalho.

Agradeço à Cork Supply a oportunidade da realização deste trabalho em ambiente empresarial, assim como o cedimento de todas as amostras necessárias. Em particular ao Engenheiro Rui Silva pela disponibilidade, paciência e partilha de conhecimento.

Agradeço à Sandra Magina pela ajuda concedida no laboratório, na determinação dos ângulos de contacto e análise FTIR-ATR.

Aos meus amigos e colegas, não só pela colaboração e espírito de entreatajuda, mas essencialmente pelas inúmeras manifestações de amizade e de encorajamento ao longo do meu percurso académico, em especial à Sara, Carla e João.

À minha família, em especial à minha mãe e avó, um enorme obrigada por acreditarem sempre em mim e por todos os ensinamentos de vida. Espero que esta etapa, que agora termino, possa, de alguma forma, retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que, constantemente, me oferecem.

Finalmente, um agradecimento especial ao meu namorado, pelo carinho e amizade, paciência e apoio incondicional que sempre demonstrou. Muito obrigado pela força transmitida nos momentos menos bom.

palavras-chave

Rolhas de Cortiça Natural, Revestimento Polimérico, Ângulos de contacto, Energia Livre de Superfície, Componente Polar e Componente Dispersiva, *Wetting Envelope*, FTIR-ATR.

resumo

A presente dissertação de mestrado, realizada em ambiente empresarial na Cork Supply Portugal, teve como principal objetivo estudar e caracterizar o processo utilizado atualmente de revestimento e tratamento de superfície das rolhas de cortiça natural lavadas. O conhecimento do comportamento das rolhas de cortiça, em termos de molhabilidade, face aos revestimentos aplicados e ao vinho, permitem otimizar o processo de forma a garantir sempre os requisitos exigidos pelo cliente. Para melhor caracterizar a superfície das rolhas foi efetuada ainda uma análise de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier com reflectância total atenuada.

O estudo de molhabilidade consistiu na medição de ângulos de contacto com água, formamida e diiodometano para cada amostra, através do Método da Gota Sêssil. Com os resultados obtidos determinaram-se as energias de superfície e respetivas componentes polares e dispersivas que permitiram a construção de um *Wetting Envelope* para cada amostra. De forma a prever o comportamento da rolha de cortiça em contacto com os revestimentos aplicados e com o vinho, foram situados no *Wetting Envelope* valores das componentes polares e dispersivas de três revestimentos coloridos, da parafina e do silicone e ainda de três soluções alcoólicas.

Observou-se a contribuição tanto dos revestimentos coloridos como do tratamento de superfície com parafina e silicone para o aumento da hidrofobicidade da rolha. Em geral, todas as amostras apresentaram comportamento idêntico, em termos de molhabilidade, face aos processos de revestimento colorido e tratamento de superfície, á exceção das amostras do fornecedor SiL.

Foram efetuadas análises FTIR-ATR às amostras lavadas e às amostras tratadas superficialmente. Os espectros obtidos permitiram observar uma considerável variabilidade na constituição da superfície das rolhas tratadas. Registaram-se valores a variar entre os 19 e os 98% de superfície total revestida com parafina e silicone.

Esta análise permitiu ainda justificar as diferenças de comportamento apresentada pelas amostras do SiL nos testes de molhabilidade e comprovar que o processo de lavação da rolha tem influência nas características da rolha final.

keywords

Natural cork stoppers, Polymeric Coating, Contact Angle, Surface Free Energy, Polar Component and Dispersive component, *Wetting Envelope*, FTIR-ATR.

abstract

This dissertation, conducted in a business environment in Cork Supply Portugal, had as its main objective to study and characterize the current process of coating and surface treatment of washed natural cork stoppers. The knowledge of the behavior of cork stoppers in terms of wettability, compared to coatings applied and wine, allow optimizing the process in order to always ensure the requirements demanded by the customer. An ATR-FTIR analysis was also made in order to better characterize the surface of the stopper.

The wetting study consisted in measuring the contact angle with water, formamide, and diiodomethane for each sample, using the Sessile Drop Method. With the results obtained it was possible to determine surface energies and their dispersive and polar components which allowed the construction of a Wetting Envelope for each sample. In order to predict the behavior of the cork in contact with the coatings applied and wine, it were located at Wetting Envelope values of the polar and dispersive components of three colored coatings, paraffin and silicone and three alcoholic solutions, as well.

It was observed that the contribution of both colored coatings as surface treatment with silicone and paraffin to increase the hydrophobicity of the stopper. In general, all samples showed similar behavior in terms of wettability, due to processes of colored coating and surface treatment, with exception of the samples from the supplier SiL.

ATR-FTIR analysis of the samples washed and surface treated samples was made. The spectra obtained allowed to observe a considerable variability in the composition of surface treated stoppers. There were values varying between 19 and 98% of total surface area coated with paraffin and silicone.

This analysis also allowed to justify differences in behavior displayed by the SiL samples in the wetting tests and prove that the process of washing the stopper has an influence on the characteristics of the end stopper.

Índice

Índice	i
Índice de Figuras	v
Índice de Tabelas	vi
Lista de Símbolos e Siglas	ix
1. Introdução	1
1.1. Apresentação da Empresa	1
1.2. Apresentação do Projeto e objetivos	1
2. Revisão Bibliográfica	Erro! Marcador não definido.
2.1. Indústria Rolheira	5
2.1.1 Cortiça	5
2.1.1.1 Estrutura e Composição da cortiça	5
2.1.1.1.1. Estrutura Macroscópica da cortiça	6
2.1.1.1.2. Estrutura Microscópica da cortiça	7
2.1.1.1.3 Composição Química da cortiça	7
2.1.2. Produção de rolhas naturais	8
2.2. Processo de Revestimento Colorido	12
2.2.1. Constituintes do Revestimento	12
2.2.2. Molhabilidade de uma tinta numa superfície	14
2.2.3. Tensão Superficial	15
2.2.3.1. Método da Gota Pendente	16
2.2.4. Ângulo de Contacto	17
2.2.4.1. Método da Gota Sésil	18
2.2.5. Energia Livre de Superfície	18
2.2.5.1. Método de OWRK	18
2.2.6. <i>Wetting Envelope</i>	21
2.2.7. Factores que influenciam o comportamento da molhabilidade	232

2.3. Processo de Tratamento de Superfície	244
2.3.1. Avaliação do Tratamento de Superfície	24
2.3.2. Métodos Analíticos para Caracterização do Tratamento de Superfície ...	25
3. Material e Métodos.....	27
3.1 Amostras	27
3.1.1. Preparação das amostras de cortiça.....	29
3.2. Medição de Ângulos de Contacto.....	29
3.2.1. Determinação da Componente Polar e Dispersiva da Energia Livre de Superfície.....	30
3.2.2. Construção do <i>Wetting Envelope</i>	30
3.2.3 Tensão Superficial e Componentes das Soluções Alcoólicas e Revestimentos Coloridos	31
3.2.4. Determinação da Tensão Superficial dos constituintes do Tratamento de Superfície.....	32
3.2.5. Determinação da Componente Polar e Dispersiva da Tensão Superficial.....	33
3.3. Caracterização das rolhas de cortiça após tratamento de superfície, através de espectroscopia de FTIR-ATR.....	34
4. Resultados e Discussão.....	37
4.1 Ângulos de Contacto	37
4.2. Energia Livre de Superfície e respectiva Componente Polar e Dispersiva.....	39
4.3. <i>Wetting Envelope</i>	40
4.4. Análise e Caracterização do Tratamento de Superfície em rolhas de cortiça através da Espectroscopia FTIR-ATR	48
4.4.1 Quantificação da Superfície Revestida com Parafina e Silicone	52
5. Conclusão.....	57
Bibliografia.....	61
Apêndice	67
A. Ângulos de Contacto.....	67

B. Tensão Superficial	71
C. <i>Wetting Envelope</i>	73
D. Espectros FTIR-ATR	77

Índice de Figuras

Figura 1.1 – Estrutura do projeto.....	3
Figura 2.1 - Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A - Entrecasco após o descortiçamento; B - 30 dias depois; C - No fim do Outono; D - 9 anos depois [7].	6
Figura 2.2 - Células de cortiça: A - Corte transversal ou radial; B - Corte tangencial [7]..	7
Figura 2.3 - Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal.....	9
Figura 2.4 - Constituintes do revestimento.....	13
Figura 2.5 - Tensão de superfície causada pelo desequilíbrio de forças das moléculas do líquido à superfície [21].	15
Figura 2.6 - Método da Gota Pendente [22].	16
Figura 2.7 - Representação esquemática do ângulo de contacto entre a gota de um líquido e uma superfície sólida [23].	17
Figura 2.8 - Sistema de múltipla reflexão ATR [32].	25
Figura 3.1 - DataPhysics OCA20 utilizado para a medição de ângulos de contacto. ..	29
Figura 3. 2 - Gota de silicone depositada numa superfície de alumínio.....	33
Figura 3.3- Gota de água depositada numa amostra de rolha lavada.	33
Figura 3.4 - Espectrómetro de FTIR utilizado para obtenção dos espectros FTIR-ATR de cada amostra.	35
Figura 4.1 - <i>Wetting Envelopes</i> das cinco amostras da CSP.	41
Figura 4.2 - <i>Wetting Envelope</i> das cinco amostras de SiL.	42
Figura 4.3 - <i>Wetting Envelope</i> de 90° das amostras lavadas.	43
Figura 4.4 - <i>Wetting Envelope</i> de 90° das amostras revestidas (revestimento colorido 205 e 406).	44
Figura 4.5 - <i>Wetting Envelope</i> de 90° das amostras tratadas superficialmente.	46
Figura 4.6 - <i>Wetting Envelope</i> de 120° de todas as amostras.	47
Figura 4.7 - <i>Wetting Envelope</i> de 0° de todas as amostras.	48
Figura 4.8 - Espectro FTIR-ATR das amostras lavadas.	49
Figura 4.9 - Espectro FTIR-ATR das amostras tratadas superficialmente com parafina e silicone.....	49
Figura 4.10 - Espectros FTIR-ATR da amostra lavada e amostras revestidas, com o revestimento 205 e 406, do CPI.	54
Figura C.1 - <i>Wetting Envelopes</i> das cinco amostras da LVL.....	73

Figura C.2 - <i>Wetting Envelopes</i> das cinco amostras de CPi.	74
Figura C.3 – <i>Wetting Envelope</i> de 90° de todas as amostras.	75
Figura D.1 - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: LVL)	77
Figura D.2 - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: CSP)	77
Figura D.3 - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: SiL).....	77
Figura D.4 - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: CPi)	78

Índice de Tabelas

Tabela 3.1- Amostras utilizadas na parte experimental.....	28
Tabela 3.2 - Componentes Polar e Dispersiva dos solventes utilizados [33].....	30
Tabela 3.3 - Tensão superficial e componentes das soluções alcoólicas e tintas [2]. .	31
Tabela 3.4 - Componentes Polar e Dispersiva das superfícies utilizadas.....	33
Tabela 3.5 - Tensão superficial e Componentes Polar e Dispersiva do silicone da parafina [34].....	34
Tabela 4.1- Ângulos de contacto (valor médio \pm desvio padrão) determinados, com os diferentes solventes, para cada amostra de rolha.....	37
Tabela 4.2 - Energia livre de superfície final e respectivos componentes de cada amostra, determinado através da combinação dos três solventes de acordo com o modelo OWRK.....	39
Tabela 4.3 - Estruturas químicas presentes na superfície da cortiça e na parafina e silicone detectadas através da análise de espectros de FTIR.....	50
Tabela 4.4 - Picos FTIR-ATR.....	50
Tabela 4.5 - Percentagem de superfície total revestida das amostras tratadas com parafina e silicone.....	53
Tabela A.1 – Ângulos de Contacto das amostras do LVL para Água, Formamida e Diiodometano.....	67
Tabela A.2 – Ângulos de Contacto das amostras da CSP para Água, Formamida e Diiodometano.....	68
Tabela A.3 - Ângulos de Contacto das amostras da CPi para Água, Formamida e Diiodometano.....	68
Tabela A.4 - Ângulos de Contacto das amostras do SiL para Água, Formamida e Diiodometano.....	69
Tabela B.1 – Ângulos de contacto da amostra de parafina e parâmetros necessários para a elaboração do gráfico da parafina	71
Tabela B.2 - Parâmetros retirados do gráfico da parafina e respectivos componentes polar e dispersiva da amostra.	71

Lista de Símbolos e Siglas

APCOR	Associação Portuguesa de Cortiça
CSG	Grupo Cork Supply
CSP1	Cork Supply Portugal 1 – São Paio de Oleiros
CSP2	Cork Supply Portugal 2 – Rio Meão
CSP3	Cork Supply Portugal 3 - Montijo
FTIR-ATR	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier e reflexão total atenuada
g	Constante gravitacional (m/s^2)
OWRK	Owens- Wendt- Rabel- Kaeble
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigénio (atm)
R_0	Raio de curvatura da gota no instante (m)
TCA	Tricloroanisol
W_A	Trabalho de Adesão (mN/m)
β	Factor de forma
γ_L	Tensão superficial (mN/m)
γ_L^d	Componente Dispersiva da Tensão Superficial (mN/m)
γ_L^p	Componente Polar da Tensão Superficial (mN/m)
γ_s	Energia Livre de Superfície (mN/m)
γ_s^d	Componente Dispersiva da Energia Livre de Superfície (mN/m)
γ_s^p	Componente Polar da Energia Livre de Superfície (mN/m)
γ_{SL}	Energia Livre interfacial entre sólido e líquido (mN/m)
γ_{LV}	Energia Livre interfacial entre líquido e vapor (mN/m)
γ_{SV}	Energia Livre interfacial entre sólido e vapor (mN/m)
Θ	Ângulo de Contacto (radianos)
ρ	Densidade do líquido (kg/m^3)

1. Introdução

1.1. Apresentação da Empresa

A Cork Supply Portugal (CSP), é uma empresa que pertence ao grupo Cork Supply (CSG), cuja atividade consiste na produção e comercialização de rolhas de cortiça natural. A Cork Supply foi fundada em 1981 por Jochen Michalski na reconhecida região vinícola do Norte da Califórnia. Nas três décadas que se seguiram, a empresa, sob a liderança pioneira de Jochen, multiplicou os seus colaboradores e atividade por todo o mundo. Com uma produção global, sede de I&D em Portugal e operações de serviço ao cliente por toda a Europa, América do Norte, América do Sul, Austrália e África do Sul, a Cork Supply fornece os seus produtos e serviços à indústria vinícola, em todas as principais zonas produtoras do mundo. Hoje em dia, a Cork Supply é um dos maiores fornecedores de rolhas naturais para a indústria vinícola a nível global, e é o maior fornecedor de rolhas naturais da América do Norte [3].

Em Portugal, a Cork Supply possui três unidades fabris, cada uma associada a uma etapa do processo de produção de rolhas de cortiça natural. A CSP3, situada no Montijo, é responsável pela fase preliminar de tratamento da cortiça. Na CSP1, situada em São Paio de Oleiros, ocorre a transformação desta cortiça preparada em rolhas e posterior revestimento destas. A última etapa do processo de produção, referente ao acabamento e expedição das rolhas, é realizada na CSP2, situada em Rio Meão.

1.2. Apresentação do Projeto e Objetivos

A rolha de cortiça para além de ser um material natural, renovável, reutilizável e totalmente reciclável é o único cujas propriedades físicas, mecânicas e químicas oferecem uma qualidade de vedação compatível com as rigorosas exigências da moderna indústria vinícola. Por isso, é o vedante que ocupa o lugar mais destacado nas preferências dos consumidores, constituindo o melhor indicador de qualidade de um vinho [1]. A esta preferência do consumidor está associada um crescente nível de exigência deste em relação à qualidade das rolhas de cortiça natural, tanto a nível das suas capacidades

mecânicas como a nível do seu aspecto visual. O revestimento colorido e o tratamento de superfície, na produção de rolhas de cortiça natural, têm sido portanto, as etapas do processo onde se incide a maior atenção por parte dos produtores. A Cork Supply é uma empresa que possui um compromisso de melhoramento do seu produto e por isso, nos últimos anos tem feito parte de projetos de optimização do processo de revestimento polimérico utilizado nas suas rolhas de cortiça natural.

Num primeiro projeto, a CSP pretendeu determinar em que medida o revestimento influencia as propriedades de molhabilidade das suas rolhas e também avaliar as mudanças de cor das rolhas e estabilidade térmica dos seus constituintes quando submetidos a um processo térmico de envelhecimento acelerado. Os resultados mostraram uma melhoria de impermeabilidade proporcionada pelos revestimentos poliméricos em comparação com rolhas de cortiça natural e branqueada. Concluiu-se também, com este projeto, que o revestimento teve um efeito protetor contra o envelhecimento térmico, considerando um filme de revestimento homogéneo [2].

Num segundo projeto, pretendia-se, através de análise de superfícies, determinar qual o pré-tratamento que permitiria melhores resultados no processo de revestimento, a nível de eficácia e uniformidade. Para além disso, pretendeu-se desenvolver um método que fosse capaz de distinguir o melhor revestimento para cada tipo de rolha natural. Outro ponto estudado foi o efeito do fotoenvelhecimento acelerado em rolhas revestidas e não revestidas. Os resultados obtidos indicam que lavações mais intensas apresentam uma maior componente polar. Não se denotou a ocorrência de reações fotoquímicas em nenhuma das rolhas de cortiça envelhecidas [2].

Como se pode verificar, a CSP tem realizado vários esforços a nível de investigação para encontrar uma forma de conseguir lidar com o facto de, mesmo desconhecendo detalhes acerca da etapa de lavação, conseguir fabricar rolhas com a mesma especificação mecânica e visual. Este aspecto é bastante importante pois nem sempre as empresas lidam com rolhas de produção própria. Muitas vezes rolhas de cortiça natural lavadas são compradas a outras empresas.

Com o presente trabalho pretendeu-se estudar e caracterizar o processo atual de revestimento e tratamento de superfície das rolhas de cortiça natural lavadas e encontrar alternativas por forma a obter um produto final sempre com os requisitos exigidos pelo cliente. As alternativas em análise visam ultrapassar problemas verificados nas rolhas provenientes da produção atual tais como: má vedação da garrafa, dificuldades de introdução e extração da rolha. O trabalho consistiu, então, na caracterização de superfícies de rolhas, através de testes de molhabilidade e espectroscopia infravermelho de transformada de Fourier e reflectância total atenuada (**Figura 1.1**).

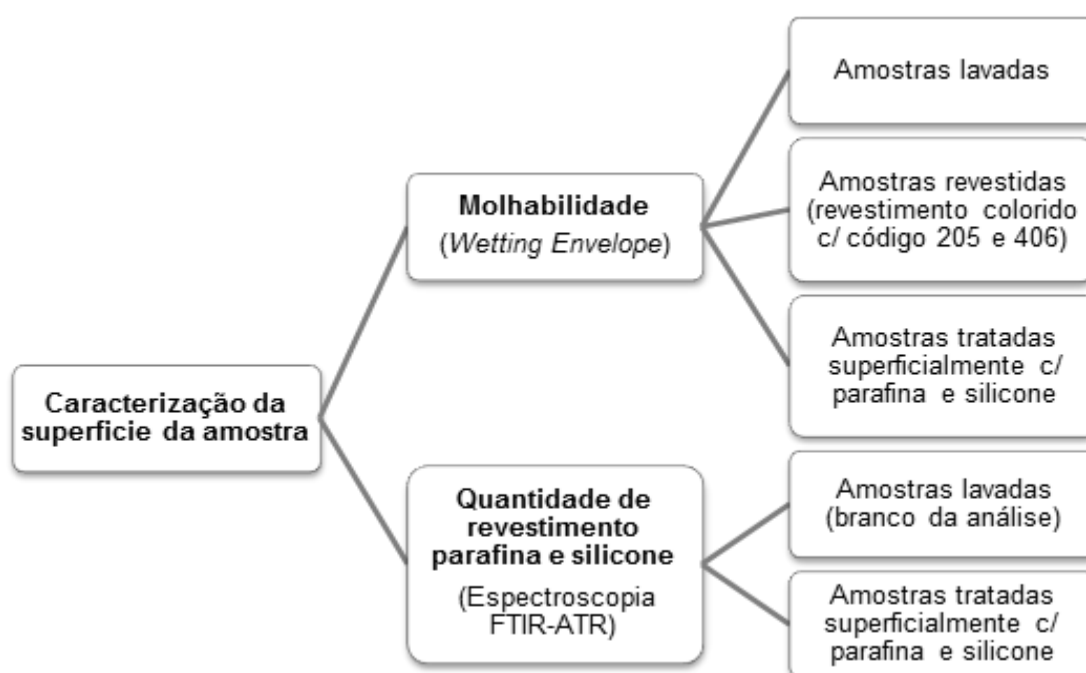


Figura 1.1 – Estrutura do projeto.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Indústria Rolheira

2.1.1 Cortiça

A cortiça, principal produto da exploração do sobreiro (*Quercus suber L.*), é um bem natural e renovável, cada vez mais valorizado em termos de mercado pois possui características reconhecidamente inigualáveis. É um caso único entre as cascas de árvores e, por isso, um produto relativamente raro o que lhe granjeia interesse para diversas utilizações industriais.

A árvore sobrevive à extração periódica da cortiça e contribui para assegurar a sustentabilidade do sistema em que se insere a sua exploração, perfeitamente compatível com a conservação do ambiente.

A primeira extração de cortiça processa-se quando o sobreiro tem 25 ou 30 anos de idade, obtendo-se a chamada “virgem” ou cortiça “de desboia”, que apresenta uma estrutura irregular o que desaconselha o seu uso para a fabricação de rolhas. Este tipo de cortiça, depois de granulada, é utilizada na produção de aglomerados.

A cortiça de extração seguinte, designada por “secundeira” ou “segundeira”, ainda não possui as características apropriadas para a produção de rolhas. Na realidade, apenas quando o sobreiro atinge cerca de 50 anos é possível obter cortiça com qualidade para produzir rolhas. A esta cortiça dá-se o nome de cortiça “amadia” [4].

Visto o sobreiro possuir um tempo de vida longo, cerca de 170 a 200 anos, pode ser descortiçado entre 15 e 18 vezes com intervalos de 9 anos [5].

2.1.1.1 Estrutura e Composição da cortiça

A estrutura celular e a composição química da cortiça são responsáveis pelas suas propriedades únicas como a baixa densidade, impermeabilidade aos líquidos, elevada elasticidade, resistência mecânica, capacidade de isolamento térmico e acústico, estabilidade química e resistência ao fogo [4].

2.1.1.1.1 Estrutura Macroscópica da cortiça

Quando a cortiça é extraída das árvores, fica exposta a parte exterior do entrecasco, que é “empurrada” pelas sucessivas camadas de novas células que se vão formando no interior, originando-se a “raspa”, que é o principal constituinte da “costa” da cortiça (parte externa), que seca, contrai e endurece, fendilhando devido ao crescimento. Analogamente, a parte interna do tecido suberoso, que corresponde à última camada de crescimento anual, é designada por “barriga” ou “ventre” [6].

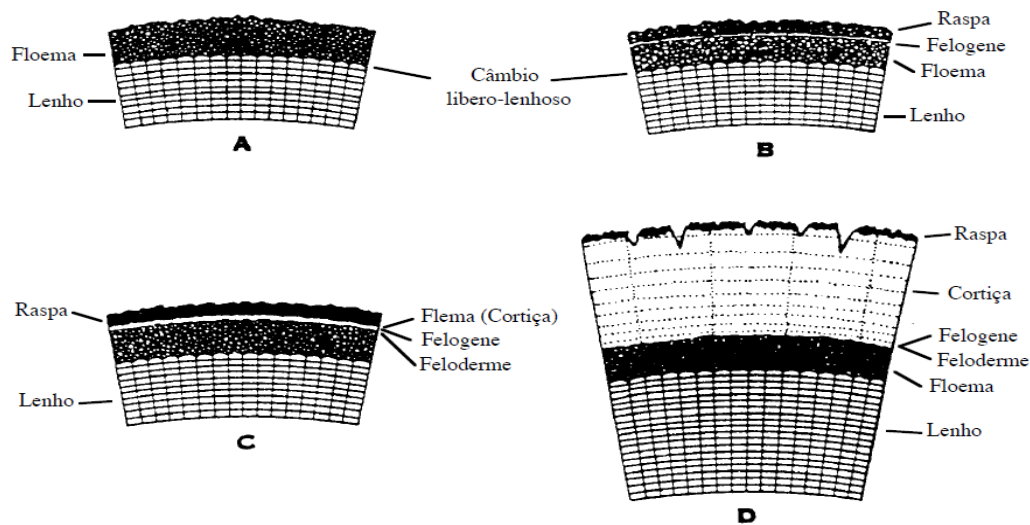


Figura 2.1 - Representação esquemática da formação da cortiça de reprodução: A - Entrecasco após o descortiçamento; B - 30 dias depois; C - No fim do Outono; D - 9 anos depois [7].

O tecido suberoso dispõe-se em dois tipos de camadas, intercaladas, que possuem características diferentes: as camadas produzidas na Primavera /Verão são largas, claras e macias; as camadas que correspondem à cortiça formada no Outono/Inverno são delgadas, escuras e mais duras. As qualidades elásticas da cortiça residem, em grande parte, no equilíbrio entre estes dois tipos de camadas [4].

A estrutura da cortiça é anisotrópica, ou seja, o seu comportamento varia consoante a direção, radial, axial e tangencial [8] [9]. No entanto, este efeito torna-se pouco evidente num aglomerado de cortiça, dada a orientação aleatória dos grânulos dentro do aglomerado [8].

2.1.1.1.2 Estrutura Microscópica da cortiça

A estrutura celular da cortiça é bem conhecida e pode ser descrita como um tecido homogéneo de células, dispostas de modo compacto, sem espaços livres, de uma forma regular, cujo conteúdo desapareceu durante o crescimento, e sofreu um posterior processo de suberificação (impermeabilização) das membranas celulares [6]. Estas células apresentam, em corte radial e transversal, um contorno sensivelmente rectangular e em corte tangencial um contorno frequentemente hexagonal [4].

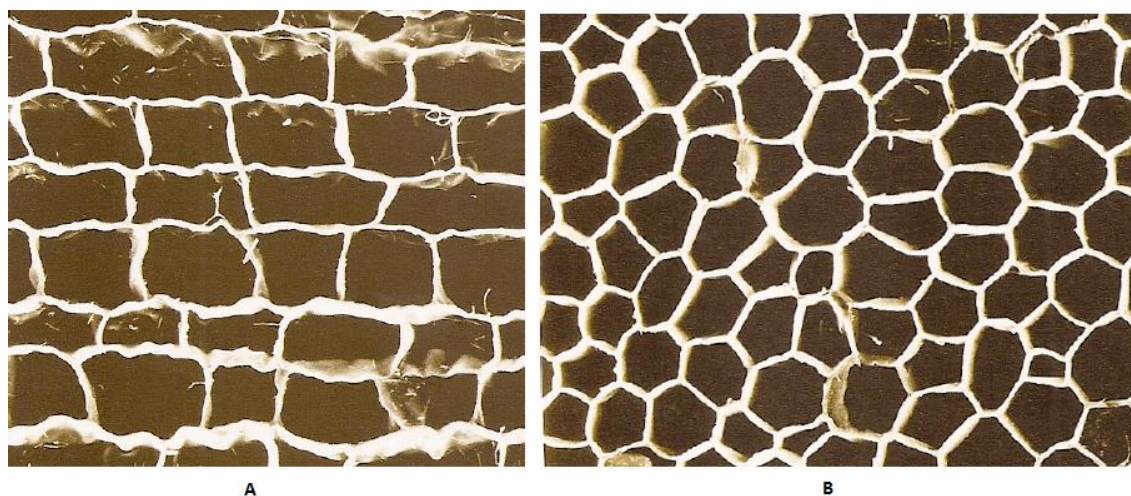


Figura 2.2 - Células de cortiça: A - Corte transversal ou radial; B - Corte tangencial [7].

A parede celular é constituída por cinco camadas: duas camadas de natureza celulósica (que foram as paredes celulares), duas camadas mais espessas suberificadas que conferem impermeabilidade e uma camada média, lenhificada, que funciona como suporte estrutural. As trocas gasosas entre os tecidos vivos da planta e a atmosfera são feitas através de estruturas que atravessam radialmente a cortiça, os poros. O tipo de dimensão, quantidade e distribuição dos poros existentes numa cortiça constituem um factor da sua avaliação para a indústria rolheira [4].

2.1.1.1.3 Composição Química da cortiça

Dada a grande variabilidade de métodos analíticos para a determinação dos diferentes componentes da cortiça, assim como o facto das cortiças analisadas serem diferentes, a sua composição química média indicada na

literatura difere de autor para autor. Segundo a APCOR, Associação Portuguesa de Cortiça, a composição química da cortiça engloba os componentes indicados na **Tabela 2.1**.

Tabela 2.1 - Composição química média da cortiça [10].

Componente	% (m/m)
Suberina	45
Lenhina	27
Polissacarídeos	12
Taninos	6
Ceróides	5
Água mineral, glicerina e outros	4

Como se pode verificar pela **Tabela 2.1**, o constituinte maioritário da cortiça é a suberina (cerca de 45%). A suberina é uma estrutura lipídica do tipo poliéster presente, em grande maioria, nas paredes celulares da cortiça, possuindo funções estruturais [11].

A lenhina é um polímero de carácter aromático que constitui o segundo componente estrutural mais importante das paredes celulares da cortiça e representa cerca de 27% da cortiça.

2.1.2 Produção de rolhas naturais

A produção de rolhas pode ser feita sequencialmente na mesma unidade fabril, ou separada numa ou mais fases por diferentes fábricas. A produção de rolhas de cortiça natural a partir da cortiça em bruto, na Cork Supply Portugal, segue o seguinte fluxograma, **Figura 2.3**.

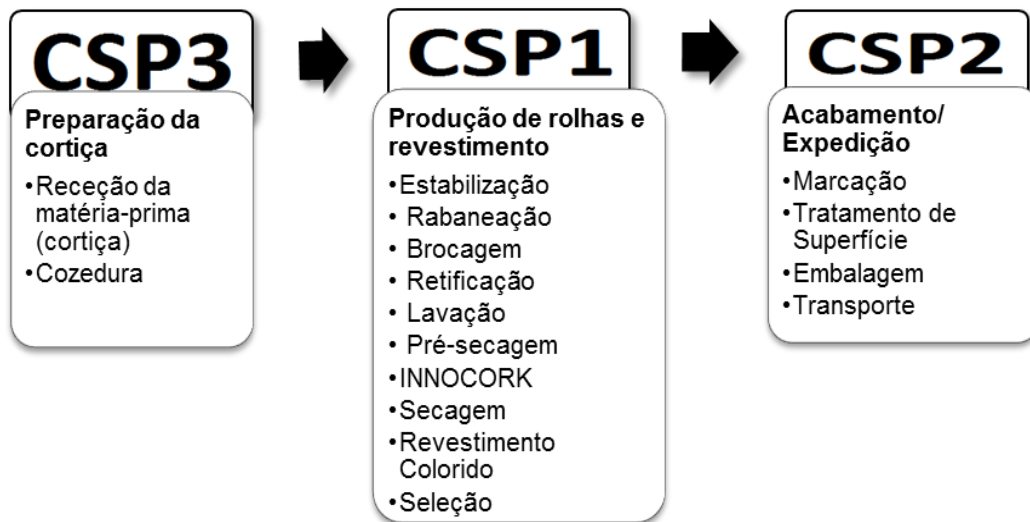


Figura 2.3 - Fluxograma do processo produtivo da Cork Supply Portugal.

Preparação da cortiça

À chegada da unidade de preparação, a cortiça é enfardada (organizada em fardos) e cozida em água a ferver durante cerca de 1 hora. Os objectivos da cozedura são: limpar a cortiça, extraíndo-lhe as substâncias hidrossolúveis, aumentar a espessura e consequentemente reduzir a sua densidade e aumentar a flexibilidade e elasticidade da cortiça para o posterior processo de fabrico de rolhas [5].

Produção de rolhas e revestimento

As pranchas são armazenadas em locais arejados e limpos durante 2 a 3 semanas, onde são estabilizadas. A estabilização serve para aplanar as pranchas e permitir o seu repouso. Só assim a cortiça obtém a consistência necessária para a sua transformação em rolhas. A estabilização permite que a cortiça atinja, ainda, o teor de humidade ideal para o seu processamento e que é de cerca de 14 por cento [12].

Numa fase seguinte, as pranchas são cortadas em peças com uma espessura e uma largura relacionadas, respectivamente, com o diâmetro e o comprimento das rolhas desejado (Rabaneação) [4].

Através de um processo designado brocagem, obtém-se rolhas a partir da perfuração das tiras de cortiça com tubos de diâmetro ligeiramente superior ao diâmetro da rolha desejado [13].

As rabanadas brocadas, designadas por *aparas de broca*, constituem um subproduto da indústria rolheira que se destina a ser triturado e utilizado como matérias-primas para o fabrico de aglomerados [11].

Seguidamente as rolhas sofrem uma rectificação que consiste numa operação mecânica de abrasão/polimento dos topos e superfície (corpo da rolha) para assegurar as especificações dimensionais da rolha de cortiça [5]. Esta operação efetua-se em máquinas que atuam por meio de cilindros e discos abrasivos, em rotação [4].

Após a retificação, procede-se à lavação das rolhas. A lavação ou branqueamento, pretende limpar e desinfetar as rolhas, conferindo-lhes simultaneamente um aspecto mais uniforme e uma cor mais clara. As rolhas são, assim, sucessivamente lavadas com os produtos químicos pretendidos, enxaguadas e centrifugadas.

Existem vários métodos de lavação disponíveis. Um dos métodos mais utilizados atualmente [11] e o método utilizado pela Cork Supply Portugal é a lavação com peróxido de hidrogénio. Este processo consiste, basicamente, em imergir as rolhas durante 5 minutos, com agitação, numa solução de 10% de peróxido de hidrogénio e 1% de hidróxido de sódio. Após um repouso de 30 minutos à temperatura ambiente, as rolhas são passadas por água limpa durante 2 minutos, com agitação. A fim de serem neutralizados os peróxidos residuais, as rolhas são posteriormente imersas durante 5 minutos numa solução de ácido cítrico com concentração de 1% (m/v) [15].

Após lavação, as rolhas são submetidas a uma pré-secagem de forma a remover o excesso de água.

A INNOCORK é um processo desenvolvido e utilizado pela Cork Supply que tem como objectivo extrair o TCA (Tricloroanisol) e outros compostos orgânicos voláteis indesejáveis presentes nas rolhas cortiça. Este processo que recorre ao uso de uma mistura de vapor de água e álcool etílico sob temperatura controlada, proporciona ainda uma melhor uniformidade sensorial mantendo a estrutura da célula, elasticidade, permeabilidade e outras propriedades mecânicas que fazem da rolha de cortiça natural um vedante de vinho ideal [3].

Posteriormente a este processo, as rolhas são secas de forma a remover o excesso de água até um valor considerado óptimo (5-8% humidade [14]), não só para prevenir o crescimento microbiano durante o armazenamento e transporte das rolhas como para assegurar um comportamento mecânico adequado, durante e após o engarrafamento [4].

O aspecto visual da rolha é um aspecto importante a considerar, visto que a ele está associado um acréscimo do valor comercial do produto. Devido a este facto, normalmente as rolhas são submetidas a uma “cosmética” que lhes confere um aspecto mais homogéneo e consequentemente mais apelativo a nível comercial [4]. As rolhas são, portanto, colocadas em contacto com uma solução colorida num tambor rotativo e posteriormente secas.

Numa fase seguinte, as rolhas são escolhidas e classificadas, normalmente, em oito classes de qualidade: extra, superior, 1º a 6º. A distinção das diferentes classes baseia-se nos diferentes graus de porosidade da rolha e na presença de defeitos e depende, em grande medida, de critérios visuais de operadores experientes e da política comercial das empresas produtoras [11].

Acabamentos de rolhas e Expedição

Após a classificação as rolhas submetidas a tratamentos finais que incluem a marcação e o tratamento de superfície.

A marcação consiste em imprimir, no corpo da rolha, um texto ou um logótipo por forma a personalizar as rolhas. Essas marcas identificativas podem ser, por exemplo, o nome do vinho, da região, do engarrafador, do

produtor das rolhas. A gravação é executada a partir de uma placa metálica que funciona como um carimbo.

O tratamento de superfície consiste na aplicação de um lubrificante (mistura de silicone e parafina) na superfície da rolha, de forma a diminuir o atrito entre a cortiça e o vidro e desta forma facilitar a extração das rolhas na abertura das garrafas [4].

2.2 Processo de Revestimento Colorido

Uma vez que a primeira parte deste projeto se incide no processo de revestimento colorido da rolha de cortiça natural é importante ter presente alguns conceitos básicos acerca desta etapa. Por forma a caracterizar o revestimento atual e conseguir optimizá-lo é necessário o conhecimento dos seus constituintes e de métodos existentes para o estudo de propriedades essenciais a serem alcançadas nesta etapa, tais como boa molhabilidade do revestimento aplicado na rolha de cortiça lavada.

2.2.1 Constituintes do Revestimento

A tinta é uma mistura que quando aplicada sobre uma superfície forma um filme, ou seja, uma fina camada de material que recobre a região onde foi depositada [16]. A finalidade do uso de uma tinta sobre uma superfície, neste caso a superfície de uma rolha de cortiça natural, é a proteção dessa superfície mas principalmente o melhoramento do seu aspecto visual.

Geralmente identificam-se cinco diferentes tipos de compostos na composição de uma tinta, os quais têm funções específicas.

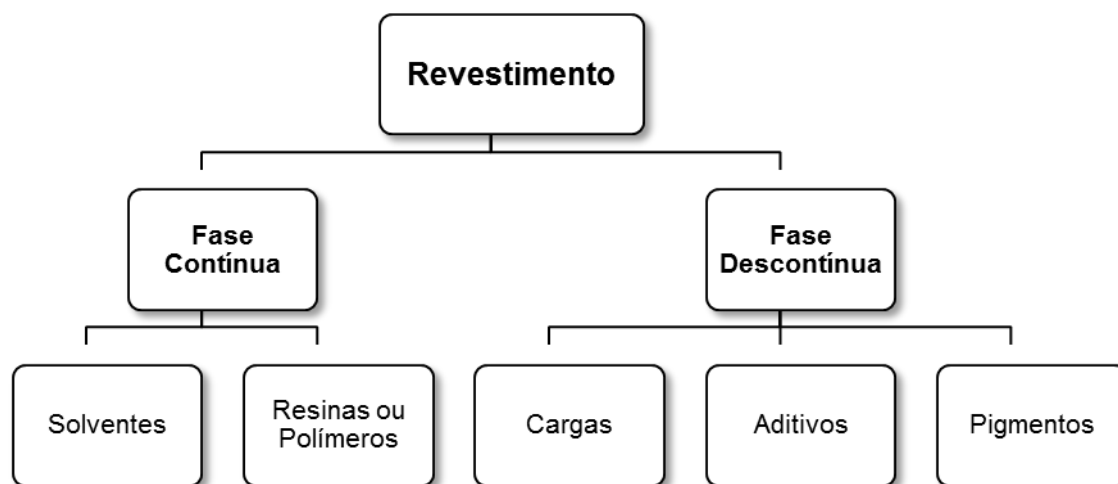


Figura 2.4 - Constituintes do revestimento.

- **Fase Contínua**

As resinas (ou polímeros) formam a película de tinta e são responsáveis pela maioria das características físicas e químicas desta, pois determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem, a aderência, etc. As primeiras tintas desenvolvidas utilizavam resinas de origem natural (principalmente vegetal). Atualmente, as resinas mais usualmente utilizadas pela indústria de tinta são sintéticas e são constituídas por compostos de alto peso molecular, tais como: as alquídicas, epóxi, poliuretânicas, acrílicas, poliéster, vinílicas e nitrocelulose [17].

Os solventes são compostos, orgânicos ou água [17], usados para solubilizar a resina e controlar a viscosidade, auxiliando assim a fabricação das tintas e a aplicação destas. Estes compostos não adulteram a composição inicial, pelo contrário, contribuem para um aumento da qualidade do produto final e garantem uma melhor uniformização [16]. Após a aplicação da tinta, o solvente evapora deixando uma camada de filme seco sobre o substrato [17].

- **Fase Descontínua**

Os pigmentos são pequenas partículas sólidas insolúveis no meio em que são utilizados (orgânico ou aquoso) [18] e têm como principal finalidade conferir cor à tinta [17]. O dióxido de titânio (TiO_2) é o pigmento mais utilizado na fabricação de tintas de cor branca e tons claros [16].

Os aditivos são produtos químicos, adicionados em baixas concentrações (geralmente <5% da composição total da tinta) [17] às tintas, que proporcionam características especiais às mesmas ou melhorias nas suas propriedades [19]. Existe uma variedade enorme de aditivos usados na indústria de tintas e vernizes, alguns exemplos: secantes, anti-sedimentares, plastificantes, nivelantes, antiespumantes, anti-fungos, etc [16].

As cargas, como a calcite (carbonato de cálcio - CaCO_3), a dolomite (carbonato de cálcio e magnésio $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$) ou o quartzo (dióxido de silício - SiO_2), são materiais incolores ou sem cor definida que se utilizam com os pigmentos, de modo a alterar as características de opacidade da tinta, para dar efeitos de volume, para reduzir a saturação de um pigmento com grande poder de cobertura ou para tornar uma tinta mais barata [20].

2.2.2 Molhabilidade de uma tinta numa superfície

O conhecimento do comportamento de solventes em termos de molhabilidade sobre superfícies é bastante importante em processos industriais tais como o revestimento de rolhas de cortiça natural. A molhabilidade é impulsionada através da minimização da energia livre de Gibbs para todas as interfaces da tinta, do substrato e do meio envolvente. A minimização de energia determina a camada final, em termos de difusão da tinta, de cobertura da camada, homogeneidade e de aderência. Ao desenvolver a compreensão sobre as interações entre o substrato e tinta, consegue-se manipular características da tinta durante as etapas de processamento de revestimento, de forma a obter-se uma rolha revestida com os parâmetros desejados [19].

Para prever o quão bem a superfície é molhada por um líquido, o que normalmente se faz é comparar a tensão superficial desse líquido com a

tensão superficial da superfície, neste caso a rolha de cortiça, utilizando um modelo que envolve duas contribuições de energia: a polaridade e a dispersidade. Este método dá origem a um gráfico de duas dimensões, designado *Wetting Envelope* (Curva de Molhabilidade).

A previsão de molhabilidade da tinta na superfície da rolha de cortiça é obtida por comparação da tensão de superfície da tinta com o *Wetting Envelope* da superfície [19].

2.2.3 Tensão Superficial

Os líquidos, quando se encontram em contacto com uma superfície, seja ela sólida ou gasosa, tendem a adoptar formas que tornam mínima a sua área superficial. Isto acontece devido às interfaces entre sólidos e gases e entre líquidos e gases possuírem características diferentes do interior do líquido. No caso de um líquido puro, as moléculas do interior ligam-se às moléculas vizinhas com a mesma intensidade. As moléculas expostas á superfície, não têm moléculas vizinhas em todas as direcções para originar uma força resultante equilibrada, em vez disso as moléculas são puxadas para dentro do líquido, criando uma pressão interna. Como resultado desta pressão, o líquido contrai voluntariamente a sua área de superfície, por forma a minimizar a energia livre de superfície, como mostra a **Figura 2.5** [21].



Figura 2.5 - Tensão de superfície causada pelo desequilíbrio de forças das moléculas do líquido à superfície [21].

Esta força intermolecular de contração é designada de tensão de superfície e é responsável pela forma de gotículas dos líquidos [21].

2.2.3.1 Método da Gota Pendente

O Método da Gota Pendente é um método utilizado para medir tensões de superfície.

A forma de uma gota de líquido, em suspensão na ponta de uma seringa, é determinada a partir do equilíbrio de forças, que incluem a tensão superficial desse líquido. A tensão de superfície na interface do líquido está relacionada com a forma de gota de acordo com a **Equação 2.1**.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\beta} \quad (2.1)$$

onde: γ = tensão superficial

$\Delta\rho$ = diferença de densidade entre os fluidos na interface

g = constante gravitacional

R_0 = raio de curvatura da gota no ápice

β = factor de forma

β , o factor de forma é definido pela equação de Young-Laplace expressa como 3 equações adimensionais de primeira ordem, como se mostra na **Figura 2.6**.

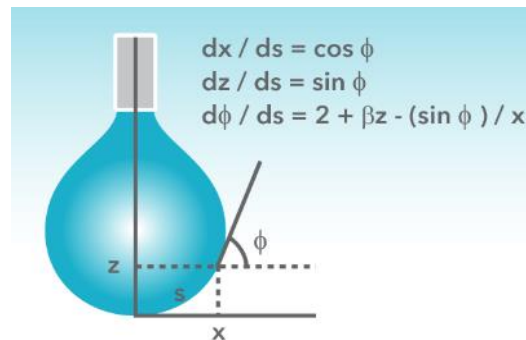


Figura 2.6 - Método da Gota Pendente [22].

Os métodos computacionais mais recentes utilizam aproximações iterativas que permitem que a solução da equação de Young - Laplace para β seja determinada. Assim, pode-se medir a tensão superficial de qualquer gota pendente através da equação de Young-Laplace desde que sejam conhecidas as densidades dos dois fluidos em contacto.

Esta abordagem representa uma melhoria significativa, tanto em termos de facilidade como de precisão, em relação aos métodos tradicionais. Além disso, é um método bastante vantajoso na medida em que é capaz de utilizar volumes muito pequenos de líquido, medir tensões superficiais muito baixas e medir facilmente materiais fundidos [22].

2.2.4 Ângulo de Contacto

O ângulo de contacto é o ângulo entre a interface líquido / vapor e a superfície sólida, como mostra a **Figura 2.7** [23].

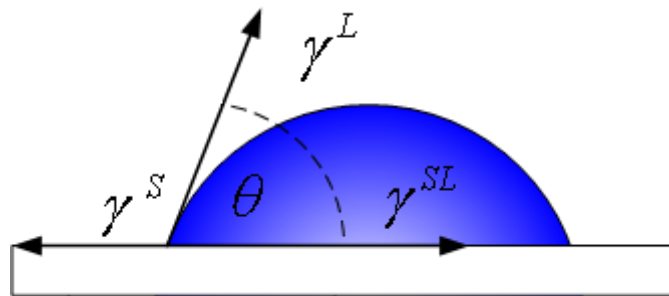


Figura 2.7 - Representação esquemática do ângulo de contacto entre a gota de um líquido e uma superfície sólida [23].

De acordo com a equação de Young, existe uma relação entre a energia livre de superfície do sólido (γ_S), o ângulo de contacto (θ), a tensão superficial do líquido (γ_L) e a tensão superficial entre o sólido e o líquido (γ_{SL}) [24], como se pode observar pela **Equação 2.2**.

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_L \cos \theta \quad (2.2)$$

O conceito de ângulo de contacto foi muitíssimo valioso pois forneceu uma definição de molhabilidade e indicou os parâmetros de superfície que necessitam de medição. Hoje, quando se designa um líquido de não molhável, significa simplesmente que $\theta \neq 0$. Quando o líquido molha o sólido completamente e espalhando-se livremente sobre a rugosidade da superfície, diz-se que $\theta = 0$ [25].

2.2.4.1 Método da Gota Sésil

Existem várias técnicas experimentais capazes de medir ângulos de contacto. No entanto, o método direto mais utilizado é o da gota sésil. Neste método, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro-seringa. O instrumento, onde ocorre essa deposição, encontra-se conectado a um software que monitoriza e analisa automaticamente esse momento. A imagem da gota de líquido é, portanto, capturada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contacto é determinado através do método de Laplace-Young.

Este é um método bastante vantajoso na medida em que proporciona uma preparação de amostra, procedimento de teste e limpeza rápidos e simples [26].

2.2.5 Energia Livre de Superfície

A energia livre de superfície (γ) é definida como a energia que tem de ser gasta de modo a aumentar o tamanho da superfície de uma fase. A energia livre é energia por unidade de área, por isso tem unidade mJ/m^2 , ou mais usualmente mN/m [24].

A definição de energia livre de superfície é aplicada tanto a sólidos como a líquidos. Contudo, existem muitas dificuldades na determinação experimental da energia livre de superfície de sólidos, devido à não homogeneidade da sua superfície [27]. A energia livre de superfície é normalmente medida indiretamente com a ajuda do ângulo de contacto, geralmente com vários líquidos [24].

2.2.5.1 Método de OWRK

A energia livre de superfície de um sólido pode ser determinada através de vários métodos.

O método de Owens-Wendt-Rabel e Kaible (OWRK) fornece informação acerca da componente dispersiva e polar da energia livre de superfície. Para além disso, o facto de este método ter uma vasta aplicação, nomeadamente a

nível de polímeros, revestimentos e vernizes, tornam-no no método mais favorável a este projeto [28].

Owens, Wendt, Rabel e Kaelble desenvolveram pela primeira vez a ideia, de que a tensão superficial pode ser dividida de acordo com as interações entre as moléculas subjacentes, ou seja, pode ser dividida em fracção polar e fracção dispersa.

A fracção polar contém as interações de Coulomb entre dipolo permanente-dipolo permanente e entre dipolo permanente-dipolo induzido. A interação devido às flutuações do tempo de distribuição de carga dentro das moléculas é chamada interação dispersa. [28]

A energia livre de superfície (γ_s) e a tensão de superfície (γ_L) são a soma das respectivas componentes polares e dispersivas [28].

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^p \quad (2.3)$$

$$\gamma_L = \gamma_L^d + \gamma_L^p \quad (2.4)$$

Onde, γ_s^d e γ_s^p representam a contribuição dispersiva e polar, respectivamente, do sólido e γ_L^d e γ_L^p representam as respectivas contribuições do líquido.

A energia livre interfacial entre sólido e líquido (γ_{SL}) pode ser determinada, segundo o método de OWRK, considerando a média geométrica das contribuições polares e dispersivas do líquido e do sólido (Equação 2.5).

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_L - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p} \right) \quad (2.5)$$

A combinação da Equação 2.2 e Equação 2.5 dão origem á Equação 2.6:

$$\frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_s^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_s^d} \quad (2.6)$$

Linearizando a equação da seguinte forma:

$$y = a \cdot x + b \quad (2.7)$$

$$y = \frac{1+\cos\theta}{2} \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} \quad (2.8)$$

$$a = \sqrt{\gamma_S^p} \quad (2.9)$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} \quad (2.10)$$

$$b = \sqrt{\gamma_S^d} \quad (2.11)$$

É possível, representando graficamente y em função de x e fazendo uma regressão linear, determinar os parâmetros a e b da recta, que é o mesmo que dizer determinar γ_S^p e γ_S^d .

A energia livre de superfície do sólido é obtida através da soma da componente polar e componente dispersa do sólido, como já foi referido (**Equação 2.3**).

Para a determinação da tensão de superfície de líquidos, o procedimento é análogo ao utilizado para os sólidos. As expressões equivalentes à **Equação 2.8** e **Equação 2.10** são:

$$y = \frac{1 + \cos \theta}{2 \cdot \sqrt{\gamma_S^p}} \quad (2.12)$$

$$x = \sqrt{\frac{\gamma_S^d}{\gamma_S^p}} \quad (2.13)$$

e, portanto, γ_L^d pode ser determinada pela **Equação 2.14**.

$$\gamma_L^d = m^2 \cdot \frac{\gamma_L}{(m^2 + b^2)} \quad (2.14)$$

tendo em consideração que:

$$m^2 = \gamma_L^d \quad (2.15)$$

e,

$$b^2 = \gamma_L^p \quad (2.16)$$

Este método é bastante vantajoso uma vez que é rápido e simples, necessitando apenas a utilização de dois líquidos (polar e dispersivo) e o conhecimento das suas tensões superficiais e componentes polares e dispersivas [28].

2.2.6 Wetting Envelope

Outra contribuição importante no campo da análise de superfície foi feita por Dupre. De acordo com esta equação, o trabalho de adesão (W_A) entre um sólido e um líquido pode ser expressa como [29]:

$$W_A = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (2.17)$$

O trabalho de adesão, W_A , é uma medida da força do contacto entre duas fases e como tal o seu conhecimento é de elevada importância para processos de revestimento, pintura, impressão, etc [29].

A combinação da equação de Dupre (**Equação 2.17**) com a equação de Young (**Equação 2.2**), dá origem a equação de Young-Dupre:

$$W_A = \gamma_L (\cos \theta + 1) \quad (2.18)$$

No modelo de OWRK, o trabalho de adesão, W_A , é expresso em termos de componentes polares e de dispersão da energia superficial do sólido e tensão superficial do líquido [29]:

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p} \right) \quad (2.19)$$

Combinando a **Equação 2.18** e a **Equação 2.19**, obtém-se a equação:

$$\frac{1 + \cos \theta}{2} = \frac{\sqrt{\gamma_S^d \cdot \gamma_L^d} + \sqrt{\gamma_S^p \cdot \gamma_L^p}}{\gamma_L^p + \gamma_L^d} \quad (2.20)$$

Considerando que,

$$\left(\sqrt{\gamma_L^d} \right)^2 = (\cos \varphi)^2 \quad (2.21)$$

$$\left(\sqrt{\gamma_L^p} \right)^2 = (\sin \varphi)^2 \quad (2.22)$$

É possível a parametrização da **Equação 2.20**, originando um sistema de duas coordenadas (θ, φ) , independentes do líquido:

$$f(\theta, \varphi) = \frac{2}{1 + \cos \theta} \left(\sqrt{\gamma_S^d} \cdot \cos \varphi + \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sin \varphi \right), \varphi \in \left[0, \frac{\pi}{2} \right] \quad (2.23)$$

Como,

$$\left(\sqrt{\gamma_L^d} \right)^2 = f^2 \cdot (\cos \varphi)^2 \quad (2.24)$$

$$\left(\sqrt{\gamma_L^p} \right)^2 = f^2 \cdot (\sin \varphi)^2 \quad (2.25)$$

É possível representar as componentes polares e dispersivas do líquido através das seguintes equações:

$$x = \gamma_L^d = \frac{4}{(1 + \cos \theta)^2} \left(\sqrt{\gamma_S^d} \cdot \cos \varphi + \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sin \varphi \right)^2 \cdot (\cos \varphi)^2 \quad (2.26)$$

$$y = \gamma_L^p = \frac{4}{(1+\cos\theta)^2} \left(\sqrt{\gamma_S^d} \cdot \cos\varphi + \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sin\varphi \right)^2 \cdot (\sin\varphi)^2 \quad (2.27)$$

Estas funções correspondem às coordenadas da função que define o *Wetting Envelope* [2].

2.2.7 Factores que influenciam o comportamento da molhabilidade

Existem vários factores que podem afectar o resultado obtido nas medições efectuadas durante o estudo de molhabilidade de um líquido sobre um sólido.

A heterogeneidade das superfícies sólidas, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial, assim como a não homogeneidade química devido a presença de contaminantes, segregação e inclusões na superfície do sólido são factores que podem originar a obtenção de ângulos de contacto diferentes de uma situação de equilíbrio (histerese) [30].

Para sistemas reativos durante o teste de molhabilidade pode ocorrer a reação química entre o substrato sólido e o líquido. Alguns efeitos são observados a partir da reação entre os materiais e podem ser definidos como: dissolução do substrato para dentro da gota, que afecta o molhamento e pode diminuir o valor do ângulo de contacto; formação de produtos de reação interfaciais, que possuem diferentes propriedades comparadas ao substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido [30].

Os gases presentes na atmosfera em que é realizado o ensaio de molhabilidade, particularmente a pressão parcial de oxigénio (P_{O_2}), podem afectar diretamente os valores das energias interfaciais γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} e por isso têm influência significativa no comportamento do ângulo de contacto.

O comportamento de formação do líquido e do espalhamento do mesmo sobre a superfície do sólido sofre mudanças com a variação do tempo e da temperatura. A altas temperaturas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Temperaturas elevadas proporcionam uma diminuição da viscosidade do

líquido formado, levando a um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido [30].

2.3 Processo de Tratamento de Superfície

Para além de características como durabilidade, textura, alta compressibilidade, propriedades elásticas e impermeabilidade a líquidos e gases, que fazem da cortiça um material natural único para a qualidade e as características sensoriais do vinho, a cortiça apresenta ainda uma característica que se prende com o seu elevado coeficiente de fricção. Esta última característica da cortiça deve-se às suas células microscópicas vazias, que atuam como ventosas em contacto com a parede do gargalo da garrafa, podendo levar à ruptura da rolha no momento de abertura da garrafa [31].

Para superar este problema, o que se faz é promover o contacto da rolha de cortiça com uma mistura concentrada de lubrificantes, normalmente de parafina e silicone (elastómero), de grau alimentar. Neste tratamento, o silicone tem a função de diminuir o índice de atrito, permitindo uma fácil abertura da garrafa, a parafina atua como uma barreira que melhora a vedação [31].

2.3.1 Avaliação do Tratamento de Superfície

Apesar da sua importância, não há um método desenvolvido para medir a quantidade de parafina e de silicone na superfície da rolha durante o seu tratamento.

Até ao momento, os testes mais utilizados para controlar o tratamento de superfície são a capilaridade e força de extração. Contudo, apesar de ambos proporcionam uma forma indireta de medir o revestimento global da superfície, estes não fazem a distinção entre o conteúdo dos dois componentes diferentes. Assim, a mesma força de extração pode ser obtida com diferentes proporções destes compostos, independentemente da quantidade total de ambos, o que pode ser insuficiente para conseguir um bom revestimento. Além disso, a análise de capilaridade não reproduz as condições reais da rolha na garrafa e pode falhar na previsão de seu comportamento [31].

2.3.2 Métodos Analíticos para Caracterização do Tratamento de Superfície

Para além dos testes já anunciados, recentemente, a espectroscopia FTIR - ATR (reflectância total atenuada) foi classificada como o método mais adequado para caracterização de tratamentos de superfície, em rolhas de cortiça.

Foram aplicados métodos de análise com esta técnica de maneira a estabelecer a correlação entre o coeficiente de atrito e tratamento de cortiça através das medidas de absorção de algumas bandas de vibração. Isto permitiu classificar o tipo e a quantidade de tratamento e homogeneidade em rolhas conglomeradas, demonstrando a robustez desta espectroscopia para a análise de tratamento de superfície.

Esta técnica é particularmente útil na análise de revestimentos uma vez que é medida a radiação infravermelha absorvida ao longo dos primeiros micrómetros de superfície (0,5-5 micrómetros) em estreito contacto com um material de elevado índice de refração (**Figura 2.8**).

Esta técnica é rápida, não- invasiva, e requer uma pequena quantidade da amostra. Por outro lado, o seu uso é limitado na análise quantitativa devido à dificuldade de preparação dos padrões, sendo normalmente restrito a análise qualitativa ou semi-quantitativa de componentes de superfície [31].

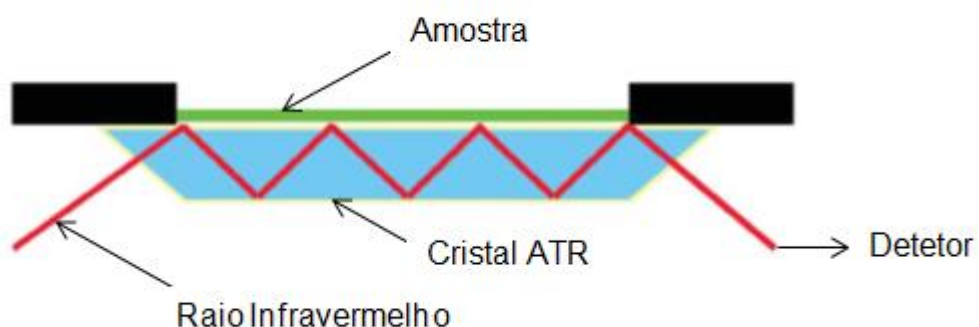


Figura 2.8 - Sistema de múltipla reflexão ATR [32].

3. Material e Métodos

O objectivo deste trabalho é a optimização do revestimento polimérico das rolhas de cortiça natural. Para isso dividiu-se o trabalho em duas partes experimentais. A primeira parte consistiu em caracterizar em termos de molhabilidade diferentes rolhas lavadas e revestidas com diferentes revestimentos, com recurso à medição do ângulo de contacto. Numa segunda parte, essas mesmas rolhas que foram sujeitas a um tratamento de superfície, foram mais uma vez caracterizadas em termos de molhabilidade da superfície recorrendo à medição de ângulos de contacto e caracterizadas em termos de quantidade de tratamento de superfície, com recurso ao método FTIR-ATR.

Este capítulo encontra-se dividido em 3 secções. Na primeira secção é apresentada as diferentes amostras utilizadas durante o trabalho prático assim como informações relacionadas com as etapas de lavação, revestimento e tratamento de superfície à qual estas foram sujeitas.

Numa segunda secção é apresentado todo o procedimento realizado para a determinação do *Wetting Envelope* para rolhas de cortiça com diferentes revestimentos.

Por fim, a última secção aborda a metodologia utilizada para caracterizar a superfície das rolhas já tratadas, através do método espectroscópico FTIR-ATR.

3.1 Amostras

Todas as amostras utilizadas neste trabalho foram cedidas pela Cork Supply Portugal.

Foram analisadas rolhas de três dos principais fornecedores de rolhas lavadas para além das produzidas na CSP. Estas rolhas foram, posteriormente, revestidas com os dois tipos de revestimento utilizados na CSP, revestimento com o código 205 e 406. Finalmente, as rolhas revestidas foram submetidas a um tratamento de superfície à base de silicone e parafina. As amostras analisadas neste trabalho encontram-se descritas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Amostras utilizadas na parte experimental.

Amostra	Código	Produção e lavagem	Tratamento aplicado na CSP
1	LVL_wash	LVL	Nenhum
2	LVL_wash_205	LVL	Revestimento com o código 205
3	LVL_wash_406	LVL	Revestimento com o código 406
4	CSP_wash	CSP	Lavagem
5	CSP_wash_205	CSP	Revestimento com o código 205
6	CSP_wash_406	CSP	Revestimento com o código 406
7	CPi_wash	CPi	Nenhum
8	CPi_wash_205	CPi	Revestimento com o código 205
9	CPi_wash_406	CPi	Revestimento com o código 406
10	SiL_wash	SiL	Nenhum
11	SiL_wash_205	SiL	Revestimento com o código 205
12	SiL_wash_406	SiL	Revestimento com o código 406
13	LVL_wash_205_TS	LVL	Revestimento com o código 205 e tratamento de superfície
14	LVL_wash_406_TS	LVL	Revestimento com o código 406 e tratamento de superfície
15	CSP_wash_205_TS	CSP	Revestimento com o código 205 e tratamento de superfície
16	CSP_wash_406_TS	CSP	Revestimento com o código 406 e tratamento de superfície
17	CPi_wash_205_TS	CPi	Revestimento com o código 205 e tratamento de superfície
18	CPi_wash_406_TS	CPi	Revestimento com o código 406 e tratamento de superfície
19	SiL_wash_205_TS	SiL	Revestimento com o código 205 e tratamento de superfície
20	SiL_wash_406_TS	SiL	Revestimento com o código 406 e tratamento de superfície

As amostras 1, 4, 7 e 10, são rolhas, de diferentes fornecedores, apenas lavadas e não revestidas. As amostras 2, 5, 8 e 11 são rolhas revestidas com o revestimento colorido 205 e as amostras 3, 6, 9 e 12 com o revestimento colorido 406. Estes três conjuntos de amostras foram utilizados para medições de ângulos de contacto.

As amostras 13 a 20 são rolhas revestidas que foram sujeitas a um tratamento de parafina e silicone e foram utilizadas para medições de ângulos de contacto e na última parte do trabalho, na caracterização das rolhas através de espectroscopia de FTIR-ATR.

3.1.1 Preparação das amostras de cortiça

As rolhas de cortiça utilizadas na medição de ângulos de contacto foram preparadas de forma a possibilitar a realização do trabalho experimental. Assim, as rolhas foram cortadas em discos de $5\text{mm} \pm 1\text{ mm}$ de espessura no topo e base da rolha. Cada amostra é constituída por 3 conjuntos de 8 discos. As rolhas de cortiça utilizadas na espectroscopia de FTIR-ATR não foram sujeitas a qualquer preparação prévia.

3.2 Medição de Ângulos de Contacto

A medição de ângulos de contacto foi efectuada no equipamento OCA20 da DataPhysics Instruments, usando o método da Gota Sêssil.



Figura 3.1 - DataPhysics OCA20 utilizado para a medição de ângulos de contacto.

O procedimento consistiu na colocação da amostra no equipamento e na deposição de uma gota de solvente na sua superfície através de uma seringa de precisão de 500 μl (modelo DS500/GT).

A câmara existente no equipamento capta esse momento e o software SCA 20 possibilita a visualização do perfil da gota e determinação do ângulo de contacto, após ajuste do contorno da gota a uma elipse.

Foram utilizados três solventes diferentes: Água Destilada, Formamida (Acros Organics-República Checa; pureza: 99,5%) e Diiodometano (Acros Organics-Reino Unido; pureza: 99%). Para cada amostra foram efectuadas 30 medições, 10 medições com cada solvente.

As medições foram realizadas à temperatura ambiente, $21\pm 2^{\circ}\text{C}$ e humidade $60\pm 5\%$. O volume da gota e a velocidade de deposição desta na superfície da amostra foi de $2\text{ }\mu\text{m}$ e $1\mu\text{m/s}$, respectivamente (unidades de diâmetro mediano volumétrico). Nos ensaios com Diiodometano utilizou-se um volume de gota ligeiramente inferior, $1,5\mu\text{m}$, devido à dificuldade de estabilização da gota na superfície da amostra, com este solvente.

Durante o procedimento experimental houve a preocupação de a gota ser depositada numa zona o mais homogénea possível, sem rugosidade ou porosidade da superfície.

.

3.2.1 Determinação da Componente Polar e Dispersiva da Energia Livre de Superfície

A energia de superfície das diferentes amostras foi determinada através do Método OWRK, a partir dos valores dos ângulos de contacto obtidos com os três solventes.

O cálculo da componente polar e dispersiva das amostras foi efectuado através do programa EXCEL do Microsoft Office 2010, utilizando uma regressão linear da **Equação 2.6**. Os valores utilizados da componente polar e dispersiva da tensão superficial dos solventes são apresentados na **Tabela 3.2**.

Tabela 3.2 - Componentes Polar e Dispersiva dos solventes utilizados [33].

Solvente	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Água Destilada	72,80	21,80	51,00
Formamida	58,00	37,60	20,40
Diiodometano	50,80	48,50	2,30

3.2.2 Construção do Wetting Envelope

A construção do Wetting Envelope foi efectuada no programa EXCEL do Microsoft Office 2010, tendo como base matemática a **Equação 2.26** e **Equação 2.27**.

Para este cálculo utilizou-se os valores das componentes polar e dispersiva obtidos para cada amostra. De modo a facilitar a compreensão das características de molhabilidade das amostras, efetuou-se cálculos para quatro ângulos de contacto (Θ) diferentes: 0°, 45°, 90° e 120°.

3.2.3 Tensão Superficial e Componentes das soluções alcoólicas e Revestimentos Coloridos

Como já foi referido no Capítulo 2, o *Wetting Envelope* é uma ferramenta bastante útil, uma vez que permite verificar a molhabilidade de um líquido numa determinada superfície, através da comparação das curvas de molhabilidade dessa superfície com a componente polar e dispersiva desse líquido.

Uma vez que as rolhas comercializadas pela CSP se destinam essencialmente ao engarrafamento de vinhos, foram utilizadas três soluções de etanol para situar no *Wetting Envelope*, de forma a ser feita uma aproximação razoável aos diferentes vinhos que são engarrafados. Como um dos principais objectivos deste trabalho é verificar se as rolhas, de diferentes fornecedores, assumem o mesmo comportamento em termos de molhabilidade depois da etapa de revestimento colorido, foram também utilizadas três soluções aquosas de tintas. Na **Tabela 3.3** estão presentes a tensão superficial e componentes das três soluções alcoólicas e das três soluções coloridas.

Tabela 3.3 - Tensão superficial e componentes das soluções alcoólicas e tintas [2].

	Líquido	γ_L (mN/m)	γ_L^d (mN/m)	γ_L^p (mN/m)
Soluções de etanol (%)	10	51,2±0,2	40,7±0,04	10,5±0,1
	12	49,9±0,5	38,4±0,1	11,5±0,4
	14	47,2±0,1	39,2±0,04	8,0±0,1
Revestimentos Coloridos	205	42,1±0,4	35,9±0,1	6,2±0,3
	406 (1ªetapa)	40,5±1,1	29,8±0,3	10,7±0,8
	406 (2ªetapa)	36,5±0,6	34,0±0,1	2,6±0,5

Os valores da **Tabela 3.3** foram determinados pelo Método do Peso da Gota ("Pendant Drop Method"), usando o sistema de aquisição de ângulo de

contacto OCA 15 Plus (Dataphysics, Alemanha). O cálculo de γ_L foi feito no software SCA20 v2.3.9 (Dataphysics, Alemanha), e apenas necessitou do valor da densidade da solução medida. Para cada medição, foram analisadas pelo menos 15 gotas de $12,8 \pm 1,2 \mu\text{L}$ [2].

3.2.4 Determinação da Tensão Superficial dos constituintes do Tratamento de Superfície

Com o objectivo de estudar o comportamento das amostras face ao tratamento de superfície, pretendeu-se determinar a tensão superficial e suas componentes polares e dispersivas da parafina e silicone. Com estes valores é possível posicionar pontos referentes a estes compostos no *Wetting Envelope* e tirar conclusões acerca da molhabilidade destes face à superfície das amostras de rolhas estudadas.

Inicialmente foram determinadas a tensão superficial da parafina e do silicone através do Método da Gota Pendente, usando o sistema de medição de ângulo de contacto OCA20 Plus da DataPhysics Instruments, que permitiu a gravação das gotas através de uma câmara. As medições foram efectuadas à temperatura ambiente, $25,3 \pm 2^\circ\text{C}$. O cálculo de γ_L foi feito no software SCA 20 e foram analisadas 10 gotas para cada amostra. Para a parafina utilizou-se uma agulha de diâmetro 1,07 mm e um volume de gota de $11 \mu\text{L}$. A amostra de silicone, devido à sua elevada viscosidade, necessitou de uma agulha de maior diâmetro e um maior volume de gota, 2,41 mm e $13,5 \mu\text{L}$, respectivamente.

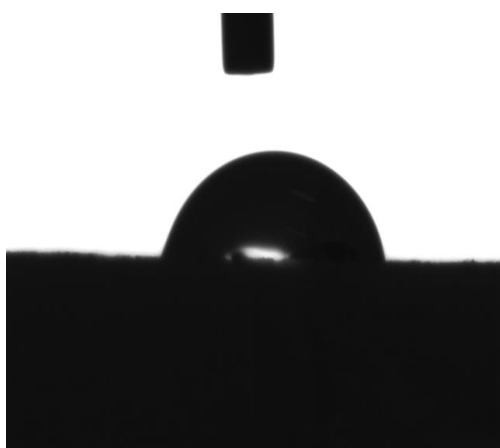
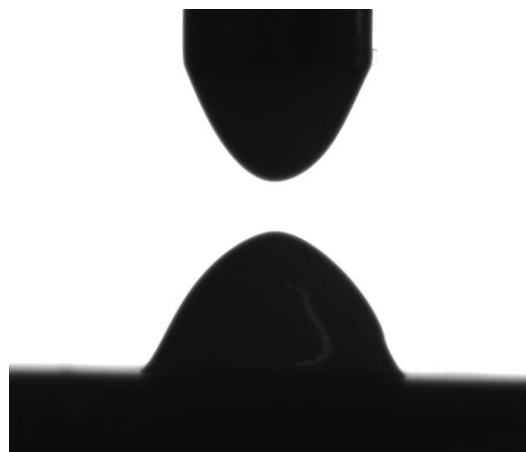
Numa segunda fase foram medidos ângulos de contacto (10 medições) da parafina em três superfícies diferentes: alumínio, aço inoxidável e vidro. O procedimento foi idêntico ao praticado na determinação dos ângulos de contacto das amostras. Devido ao software utilizado não possuir informação acerca deste composto, utilizou-se a informação referente à água, inclusive a densidade.

Os valores utilizados da componente polar e dispersiva da ELS são apresentados na **Tabela 3.4**.

Tabela 3.4 - Componentes Polar e Dispersiva das superfícies utilizadas.

Superfície	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)
Alumínio	33,32	32,26	1,06
Inox	33,90	31,41	2,49
Vidro	61,81	18,53	43,27

A elevada viscosidade da amostra de silicone impossibilitou a medição de ângulos de contacto. Como se pode ver pela **Figura 3.2** a gota de silicone depositada na superfície não possui uma forma uniforme, impossibilitando o software de efetuar o cálculo pretendido.

**Figura 3.3-** Gota de água depositada numa amostra de rolha lavada.**Figura 3. 2** - Gota de silicone depositada numa superfície de alumínio.

3.2.5 Determinação da Componente Polar e Dispersiva da Tensão Superficial

A tensão superficial da parafina e do silicone foram determinadas através da média dos valores de γ_L obtidos.

O cálculo da componente polar e dispersiva da tensão superficial da parafina foi efectuado através do programa EXCEL do Microsoft Office 2010. A componente dispersiva foi obtida utilizando a **Equação 2.14**. O valor da componente polar resultou da subtração do valor da componente dispersiva à tensão superficial total.

A impossibilidade de medição de ângulos de contacto com o silicone, impossibilitou a determinação das respectivas componentes polar e dispersiva.

Posto isto e de forma a conseguir algumas observações acerca da molhabilidade deste composto com as amostras estudadas, utilizou-se o valor da tensão superficial do silicone e respectivas componentes polar e dispersiva encontrado na literatura [34]. Este valor encontra-se na **Tabela 3.5** e corresponde a silicone puro a 20°C.

Tabela 3.5 - Tensão superficial e Componentes Polar e Dispersiva do silicone da parafina [34].

	γ_s (mN/m)	γ_s^d (mN/m)	γ_s^p (mN/m)
Silicone	22,80	21,70	1,10
Parafina	84,62	67,48	17,13

O valor da tensão superficial do silicone encontrado na literatura, e utilizado nos *Wetting Envelopes* das amostras, difere do valor obtido, 15,79 mN/m. Contudo, uma vez que a amostra real não é silicone puro mas sim silicone com uma pequena quantidade de parafina, pode-se considerar este valor teórico como uma boa aproximação, visto que a parafina faz baixar a tensão superficial da mistura. Para além disso, há que considerar a influência da temperatura.

3.3 Caracterização das rolhas de Cortiça após Tratamento de Superfície, através de Espectroscopia de FTIR-ATR

Os espectros de FTIR-ATR de cada amostra foram obtidos num espectrómetro de FTIR modelo MB 3000 da marca ABB, equipado com um acessório ATR para a análise de sólidos e líquidos, que é apresentado na **Figura 3.4**.

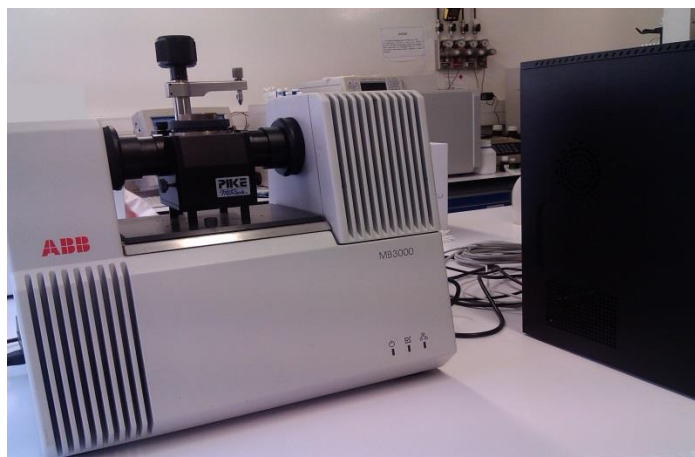


Figura 3.4 - Espectrômetro de FTIR utilizado para obtenção dos espectros FTIR-ATR de cada amostra.

Este trabalho prático consistiu na colocação da amostra sobre o cristal do equipamento e regulação do parafuso responsável por pressionar a amostra sobre o cristal. O software Horizon MB FTIR, ligado ao equipamento, originou espectros da transmitância em função do comprimento de onda. Os espectros foram registados na faixa espectral de 4150 a 650 cm^{-1} , com resolução de 16 cm^{-1} e uma velocidade de 300 varrimentos por minuto.

Foram utilizados quatro conjuntos de amostras referentes aos quatro fornecedores de rolhas. Cada conjunto de amostras possui três tipos de amostras: uma apenas lavada, que funciona como um branco (Amostras 1, 4, 7 e 10), uma segunda revestida com o revestimento colorido 205 e tratada superficialmente com parafina e silicone (Amostras 13, 15, 17, 19) e uma terceira revestida com o revestimento colorido 406 e tratada superficialmente com parafina e silicone (Amostras 14, 16, 18 e 20). Para cada amostra foram registados cinco espectros correspondentes a cinco zonas distintas da amostra, tanto dos topos como da lateral.

Durante este trabalho prático houve a preocupação de escolher zonas da amostra homogêneas, livres de rugosidades ou porosidades na superfície. Para além disso, o cristal do aparelho foi limpo com papel absorvente e etanol entre cada três leituras, para evitar a acumulação de resíduos. Também a cada três leituras, assim como no início do trabalho prático, efetuou-se a calibração

do equipamento, para eliminar a interferência do ar nos resultados, e evitar o aparecimento no espectro do pico referente ao CO₂.

O tratamento dos dados foi realizado no programa Excel do Microsoft Office 2010.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo apresentam-se os resultados obtidos nos trabalhos experimentais realizados e discute-se os mesmos com base na informação disponível na literatura.

Nos três primeiros subcapítulos é feita uma análise dos resultados em termos de molhabilidade da superfície para todas as amostras fornecidas pela CSP. Os restantes subcapítulos estão relacionados com o tratamento de superfície aplicado às rolhas de cortiça natural numa etapa final, mais precisamente a caracterização das amostras através da quantificação de revestimento parafina/silicone.

4.1 Ângulos de Contacto

Por forma a determinar a energia livre de superfície das rolhas de cortiça mediu-se os ângulos de contacto entre a superfície e a gota de solvente depositada nessa superfície através do Método da Gota Sêssil.

A média e desvio padrão dos resultados obtidos para cada amostra encontram-se apresentados na **Tabela 4.1**.

Tabela 4.1- Ângulos de contacto (valor médio \pm desvio padrão) determinados, com os diferentes solventes, para cada amostra de rolha.

Amostra	Código	$\theta_{\text{Água}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Formamida}} (^{\circ})$	$\theta_{\text{Diiodometano}} (^{\circ})$
1	LVL_wash	83,3 \pm 1,2	89,5 \pm 2,6	98,3 \pm 1,8
2	LVL_wash_205	98,6 \pm 1,7	90,7 \pm 2,3	85,7 \pm 2,9
3	LVL_wash_406	99,1 \pm 1,3	93,8 \pm 2,7	83,5 \pm 2,3
4	CSP_wash	94,9 \pm 1,9	94,4 \pm 2,6	98,1 \pm 2,3
5	CSP_wash_205	98,0 \pm 2,4	93,1 \pm 2,1	86,2 \pm 1,8
6	CSP_wash_406	99,0 \pm 1,7	92,3 \pm 1,2	82,6 \pm 1,1
7	CPi_wash	83,9 \pm 2,8	99,5 \pm 1,8	88,4 \pm 3,1
8	CPi_wash_205	98,7 \pm 2,0	95,1 \pm 3,5	85,5 \pm 3,0
9	CPi_wash_406	109,9 \pm 3,3	99,0 \pm 3,3	94,5 \pm 1,6
10	SiL_wash	76,3 \pm 3,8	80,5 \pm 3,2	93,2 \pm 2,1
11	SiL_wash_205	107,3 \pm 2,3	104,6 \pm 2,0	91,1 \pm 0,6
12	SiL_wash_406	107,2 \pm 2,9	104,8 \pm 3,1	94,2 \pm 3,2
13	LVL_wash_205_TS	136,9 \pm 2,2	123,5 \pm 2,9	94,8 \pm 3,8
14	LVL_wash_406_TS	136,5 \pm 2,4	130,7 \pm 2,6	96,0 \pm 2,2
15	CSP_wash_205_TS	144,9 \pm 2,3	134,2 \pm 2,7	96,4 \pm 2,3
16	CSP_wash_406_TS	136,2 \pm 4,5	125,5 \pm 1,5	94,5 \pm 1,5
17	CPi_wash_205_TS	145,6 \pm 2,2	136,2 \pm 2,0	95,1 \pm 1,6
18	CPi_wash_406_TS	136,1 \pm 1,6	123,0 \pm 1,6	95,1 \pm 1,6
19	SiL_wash_205_TS	146,0 \pm 1,8	138,6 \pm 1,6	96,2 \pm 2,4
20	SiL_wash_406_TS	137,2 \pm 1,8	122,3 \pm 0,8	97,3 \pm 2,2

Segundo os resultados, as rolhas apenas lavadas (amostras 1, 4, 7 e 10) são as que apresentam menor ângulo de contacto para a água e por isso as rolhas com superfícies mais polares. Comparando os resultados obtidos para as rolhas lavadas com as rolhas lavadas e revestidas (amostras 2,3,5,6,8,9,11 e 12) verifica-se um aumento dos ângulos de contacto para a água e um decréscimo para o Diiodometano. Um aumento mais acentuado do ângulo de contacto para a água é constatado quando comparadas as rolhas lavadas e revestidas com as rolhas tratadas superficialmente, sendo mesmo estas últimas rolhas as que possuem maior ângulo de contacto tanto para a Água como para o Diiodometano. Através destes resultados pode-se deduzir que, tal como os revestimentos coloridos, o tratamento de superfície aplicado contribui para o aumento da hidrofobicidade da rolha. Porém, ao contrário dos revestimentos coloridos, o tratamento de superfície diminui a afinidade da superfície da rolha a líquidos não polares.

Em termos de fornecedores, a rolha lavada da CSP (amostra 4) apresenta o maior ângulo de contacto para a água, todas as outras rolhas lavadas apresentam resultados inferiores. Isto pode estar relacionado com o diferente processo de lavação utilizado pela CSP em relação aos outros fornecedores. O processo de lavação, mais concretamente os produtos utilizados e o tempo do processo, têm influência na diminuição da hidrofobicidade das rolhas de cortiça. Assim, este resultado pode indicar que o processo de lavação empregado pela CSP origina uma menor diminuição da hidrofobicidade da rolha que os processos de lavação utilizados pelos restantes fornecedores.

Fazendo a comparação entre as rolhas revestidas com diferentes revestimentos averigua-se que as amostras revestidas com o revestimento 406 (amostras 3, 6, 9 e 12) possuem maior ângulo de contacto para a água e menor ângulo para o Diiodometano do que as amostras revestidas com o revestimento 205 (amostras 2, 5, 8 e 11). Colocando de parte a constituição dos dois revestimentos como justificação para estes resultados, devido à escassez de informação, pode-se apenas relacionar estes resultados com o processo de revestimento. Uma vez que o revestimento 406 é aplicado em duas fases e o revestimento 205 numa única fase, este resultado sugere que o

revestimento aplicado em duas vezes é mais eficiente visto que aumenta a hidrofobicidade da rolha.

4.2 Energia Livre de Superfície e respectiva Componente Polar e Dispersiva

Recorrendo ao método de OWRK determinou-se a energia livre de superfície e a componente polar e dispersiva de cada amostra. Os resultados obtidos estão resumidos na **Tabela 4.2.**

Tabela 4.2 - Energia livre de superfície final e respectivos componentes de cada amostra, determinado através da combinação dos três solventes de acordo com o modelo OWRK.

Amostra	Código	γ_s [mN/m]	γ_s^p [mN/m]	γ_s^d [mN/m]
1	LVL_wash	22,6±2,6	18,7±1,8	3,8±0,8
2	LVL_wash_205	15,5±1,9	4,4±0,7	11,1±1,2
3	LVL_wash_406	14,1±5,6	5,1±2,4	9,1±3,2
4	CSP_wash	14,9±2,0	9,5±1,1	5,4±0,9
5	CSP_wash_205	15,1±2,5	4,9±1,0	10,2±1,5
6	CSP_wash_406	15,8±2,3	3,7±0,8	12,1±1,5
7	CPi_wash	20,4±7,5	15,6±4,9	4,8±2,7
8	CPi_wash_205	14,7±3,0	4,5±1,2	10,2±1,8
9	Cpi_wash_406	11,1±1,8	1,9±0,6	9,2±1,2
10	SiL_wash	27,8±3,7	22,7±2,5	5,1±1,2
11	SiL_wash_205	10,9±2,6	2,2±0,9	8,7±1,7
12	SiL_wash_406	10,4±2,7	2,8±1,0	7,5±1,6
13	VL_wash_205_T	11,2±2,3	07,±0,5	10,5±1,8
14	VL_wash_406_T	9,3±3,0	0,5±0,6	8,7±2,4
15	SP_wash_205_T	11,1±3,3	1,6±1,0	9,5±2,3
16	SP_wash_406_T	10,7±2,8	0,6±0,6	10,1±2,3
17	Pi_wash_205_T	11,7±3,8	1,9±1,2	9,8±2,6
18	Pi_wash_406_T	10,9±2,0	0,6±0,4	10,3±1,6
19	SiL_wash_205_T	10,9±3,9	1,8±1,2	9,1±2,7
20	SiL_wash_406_T	10,5±1,6	0,6±0,3	9,9±1,3

A observação destes resultados permite constatar que, de uma forma geral, as amostras apenas lavadas são as que apresentam maior energia livre de superfície sendo que no extremo oposto encontram-se as amostras tratadas superficialmente. Uma vez que a energia livre de superfície está associada à “força com que a superfície atrai o líquido”, este resultado indica que as amostras lavadas possuem maior molhabilidade do que as amostras tratadas.

De uma forma geral, quando se compara as amostras com diferentes revestimentos, verifica-se que as amostras revestidas com o revestimento 406 apresentam energias livre de superfície inferiores às correspondentes amostras revestidas com o revestimento 205. Estes resultados podem indicar que o processo de revestimento feito em duas etapas é mais eficaz, no que toca à diminuição da molhabilidade da superfície.

Comparando os valores da energia livre de superfície obtidos com a tensão superficial dos líquidos, pode-se dizer que todas as amostras apresentam baixa energia de superfície e consequentemente baixa molhabilidade. Uma molhabilidade adequada é sinónimo de energia livre de superfície superior à tensão superficial do líquido.

4.3 Wetting Envelope

A representação gráfica das componentes polares em função das componentes dispersivas da energia livre de superfície de cada amostra dá origem ao *Wetting Envelope*, uma forma gráfica de prever a molhabilidade de um líquido sobre uma superfície. Na **Figura 4.1** pode-se observar o *Wetting Envelope* para as amostras 4, 5, 6, 15 e 16 referentes à CSP, para ângulos de contacto de 0°, 45°, 90° e 120°.

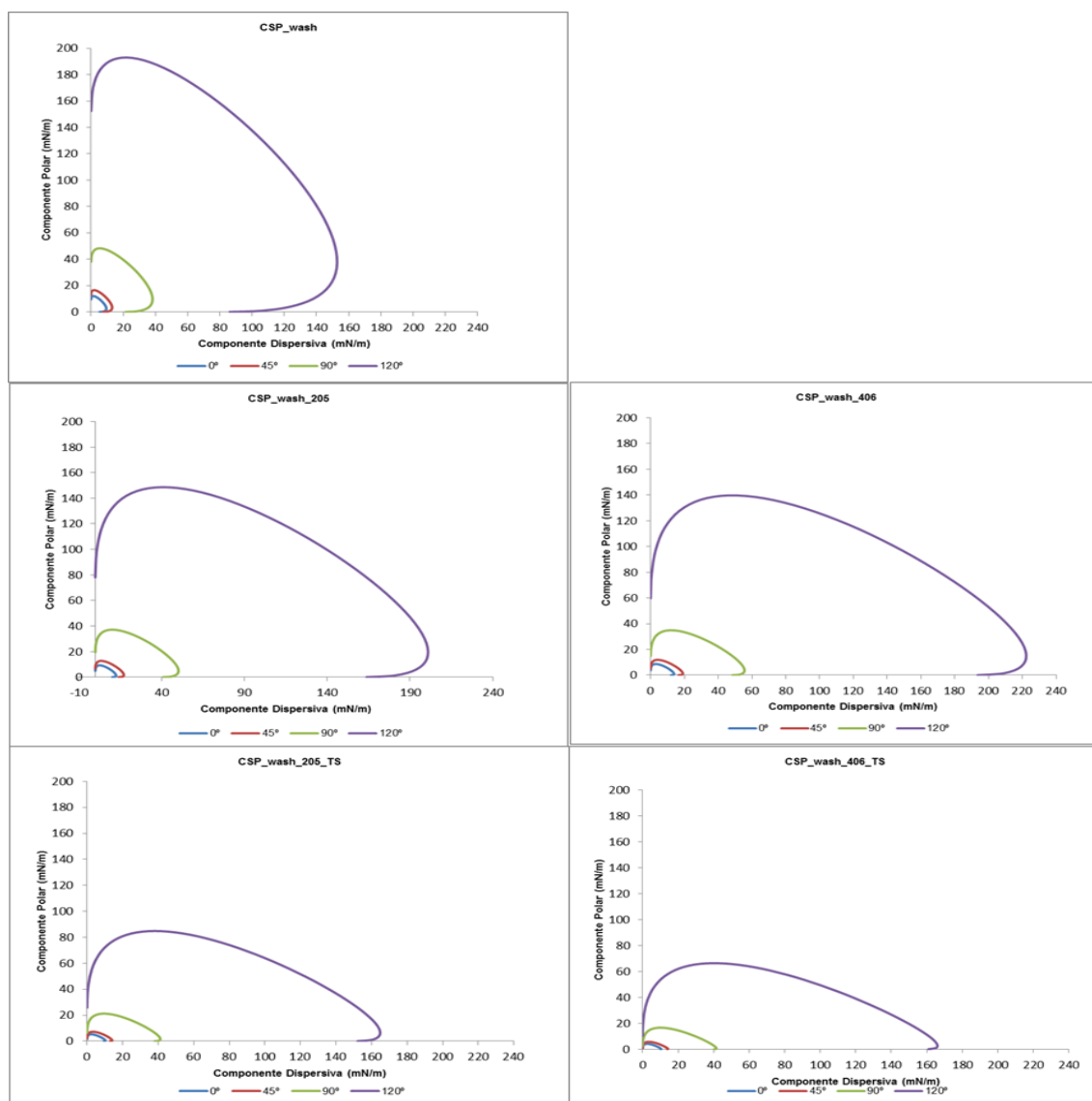


Figura 4.1 - Wetting Envelopes das cinco amostras da CSP.

Como se pode observar, todas amostras possuem um perfil da curva idêntica. Contudo, apercebe-se de algumas diferenças em termos de valores energia livre de superfície das componentes. A rolha de cortiça sujeita apenas ao processo de lavação (CSP_wash) possui uma componente polar mais acentuada quando comparada com a componente dispersiva. Comparando o *Wetting Envelope* da rolha lavada e o *Wetting Envelope* das rolhas revestidas, constata-se uma ligeira descida e um ligeiro alargamento da curva, ou seja, a diminuição da componente polar e aumento da componente dispersiva. As curvas de molhabilidade das amostras tratadas superficialmente por sua vez

sofreram uma diminuição tanto da polaridade como da dispersidade face às amostras revestidas.

Os *Wetting Envelopes* referentes aos fornecedores LVL e CPi têm perfis de curvas relativamente idênticos aos apresentados na [Figura 4.1](#) e encontram-se Apêndice, na [Figura B.1](#) e [Figura B.2](#).

Os *Wetting Envelopes* das amostras do SiL apresentam-se na [Figura 4.2](#).

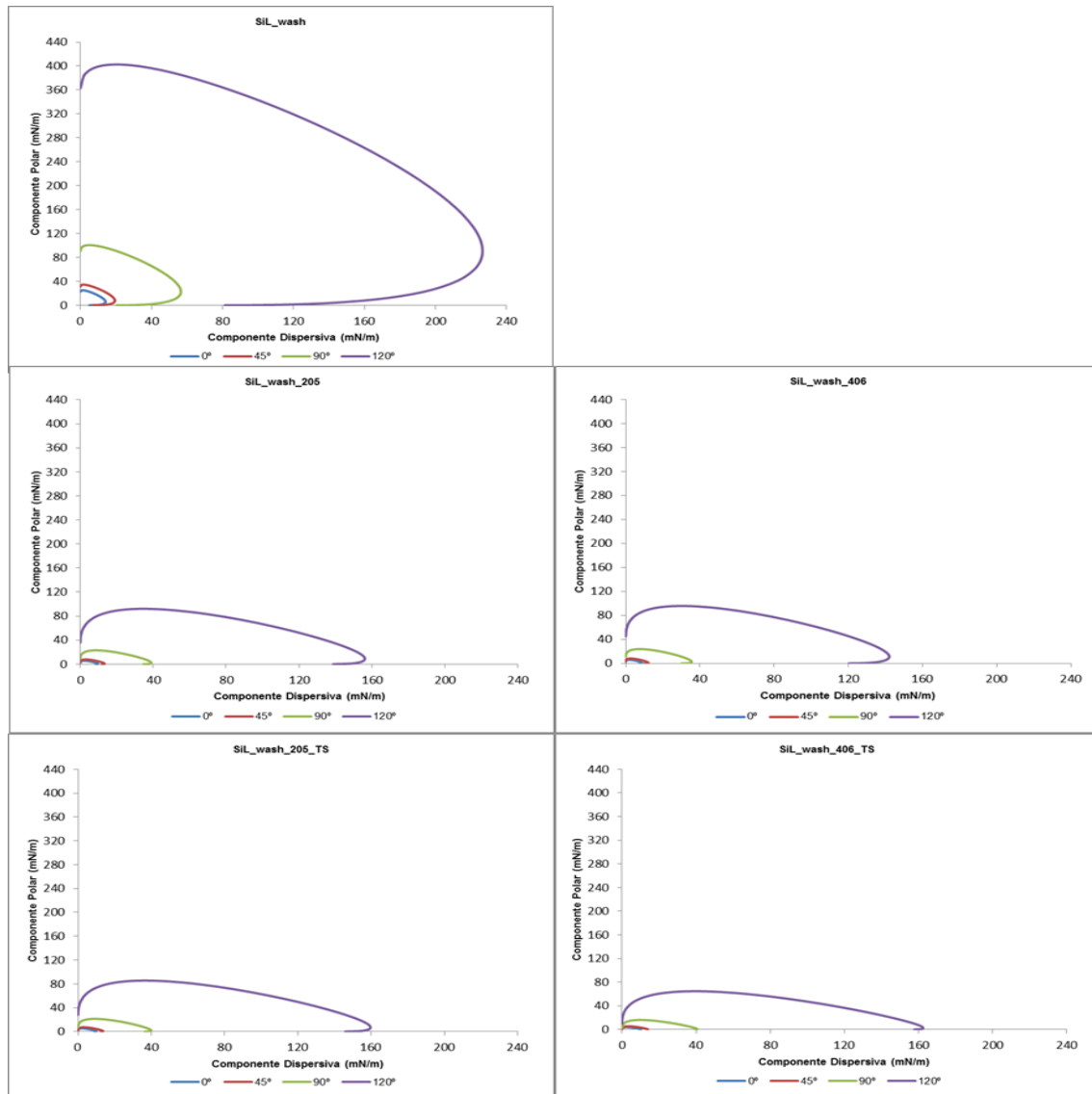


Figura 4.2 - *Wetting Envelope* das cinco amostras de SiL.

Como se pode verificar estas amostras possuem curvas de molhabilidade com características diferentes das restantes amostras. Neste caso, quando se compara o *Wetting Envelope* da rolha lavada com o *Wetting*

Envelope das rolhas revestidas verifica-se igualmente uma diminuição da polaridade mas também uma diminuição da componente dispersiva. Também, as amostras tratadas superficialmente apresentam comportamentos diferentes, uma vez que sofrem um aumento da sua componente dispersa, quando comparadas às respectivas amostras revestidas.

Inserindo nos *Wetting Envelopes* obtidos os pontos relativos às componentes polares e dispersivas das soluções alcoólicas e revestimentos coloridos, presentes na **Tabela 3.3**, é possível observar a relação entre as curvas de molhabilidade de cada amostra e os líquidos e prever como estas amostras se comportam tanto face aos revestimentos aplicados como com o vinho. As amostras cujos pontos se encontram dentro das curvas vão molhar em maior extensão, sendo que essa extensão é inversamente proporcional à proximidade desses pontos à curva de cada amostra.

O *Wetting Envelope* de 90° é aquele que fornece maior informação acerca da afinidade da superfície das amostras aos líquidos, uma vez que ilustra a situação limite de molhabilidade. Na **Figura 4.3**, **Figura 4.4** e **Figura 4.5** estão representados os *Wetting Envelopes* de 90° para os vários tipos de amostras estudadas.

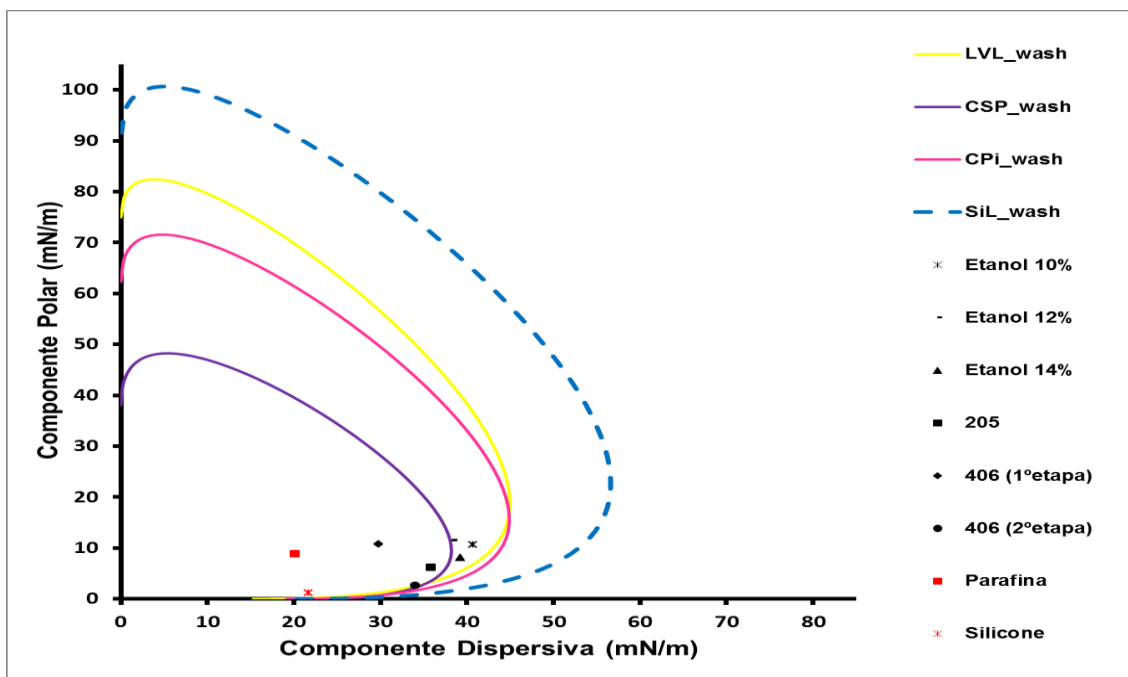


Figura 4.3 - *Wetting Envelope* de 90° das amostras lavadas.

Através da **Figura 4.3**, pode-se verificar que todas as amostras lavadas apresentam uma componente polar mais acentuada quando comparada com a componente dispersiva. A existência de uma grande variabilidade no que toca à geometria das curvas de molhabilidade das amostras lavadas é também bem visível. As quatro amostras lavadas apresentam grandes diferenças essencialmente em relação à componente polar, sendo a amostra CSP_wash e a amostra SiL_wash aquelas que apresentam menor e maior polaridade, respectivamente.

Verifica-se também, que todas as amostras são molháveis pelos vários líquidos, à exceção da amostra CSP_wash cuja superfície não apresenta afinidade em relação às soluções alcoólicas. A grande afinidade observada entre a superfície das amostras lavadas e os revestimentos coloridos está relacionada com o facto de estas amostras possuírem grande componente polar e os revestimentos coloridos serem de base aquosa. Este resultado é uma mais – valia, uma vez que a etapa seguinte no processo produtivo é o revestimento. O revestimento 406 (2º etapa), que possui uma componente polar muito reduzida (**Tabela 3.3**), foi o revestimento com pior capacidade de molhabilidade, uma vez que se encontra mais próximo das curvas.

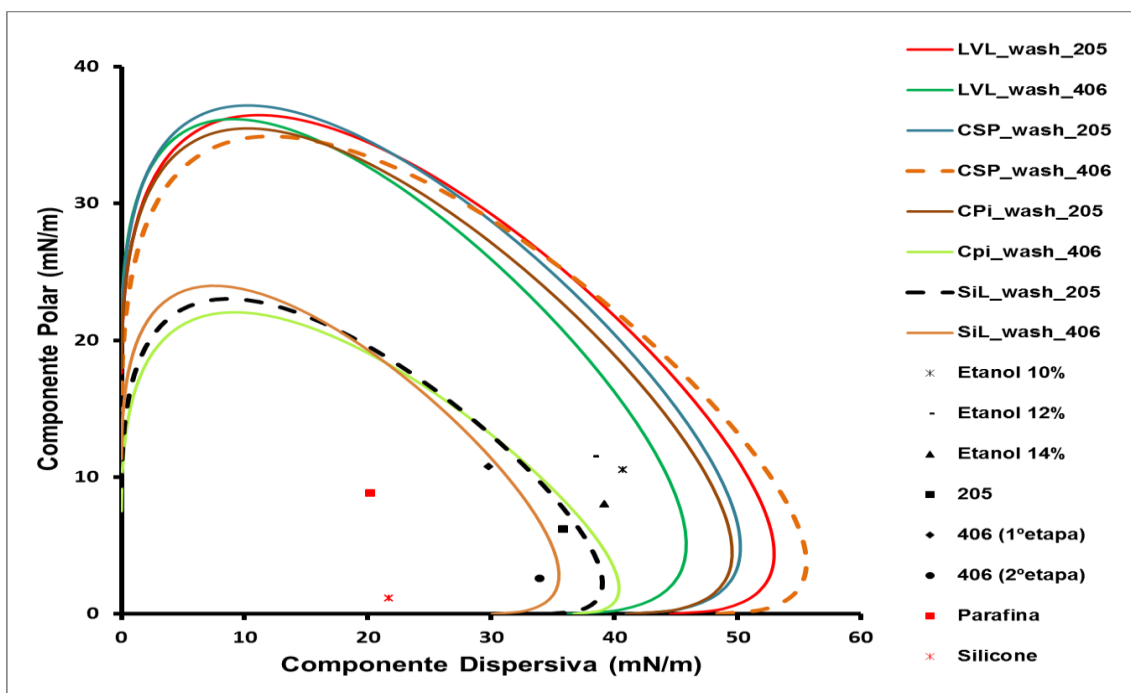


Figura 4.4 - Wetting Envelope de 90° das amostras revestidas (revestimento colorido 205 e 406).

A observação da **Figura 4.4** indica-nos que as amostras revestidas apresentam uma variabilidade reduzida em relação aos perfis das curvas, uma vez que apenas as amostras SiL_wash_205, SiL_wash_406 e CPi_wash_406 apresentam diferenças significativas em relação às restantes amostras, nomeadamente uma menor componente polar e dispersiva. Este é um resultado inesperado, principalmente em relação às amostras revestidas do SiL, visto que a amostra lavada do SiL é aquela que possui uma componente polar mais acentuada. As amostras do SiL foram, portanto, aquelas que sofreram uma diminuição mais acentuada da componente polar após aplicação do revestimento colorido. Isto indica que todas as amostras possuíram comportamento idêntico, em termos de molhabilidade, face ao processo de revestimento, à exceção das amostras deste fornecedor SiL.

Através dos resultados obtidos verifica-se, também, que todas as amostras revestidas são molháveis em relação à parafina e ao silicone, sendo a amostra CSP_wash_406 e a amostra SiL_wash_406 a mais e menos molhável, respectivamente. Esta afinidade averiguada entre a superfície destas amostras com estes compostos é importante, uma vez que a etapa seguinte do processo produtivo é o tratamento de superfície.

Em relação às soluções alcoólicas, os resultados indicam que apenas as amostras SiL_wash_205, SiL_wash_406 e Cpi_wash_406 não apresentam molhabilidade face a estes líquidos.

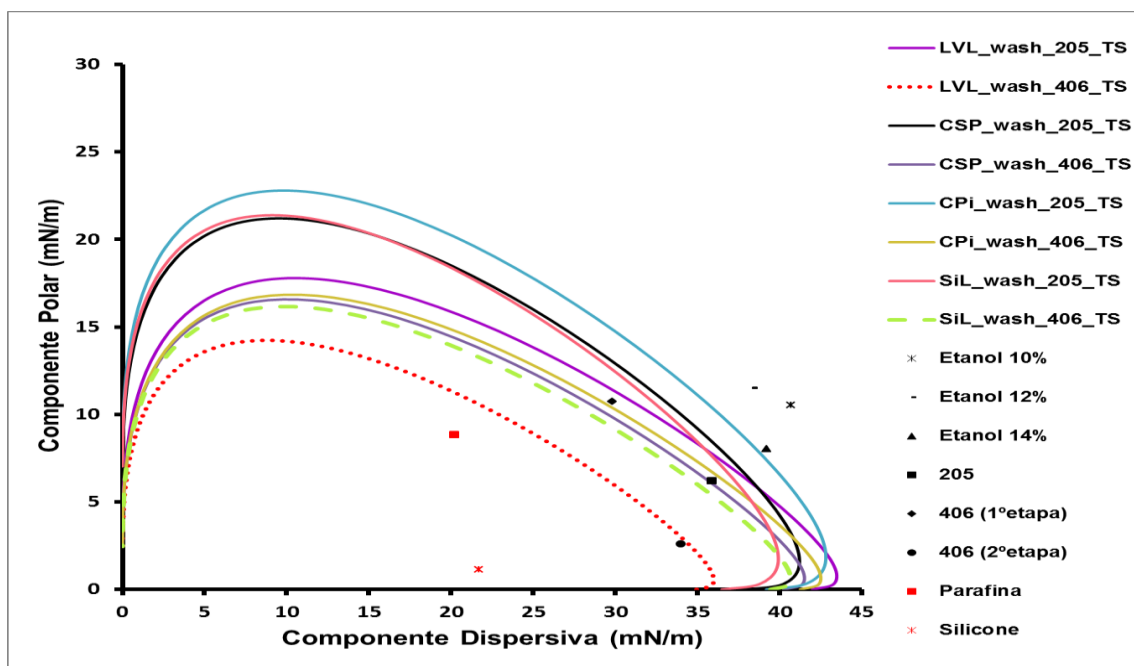


Figura 4.5 - *Wetting Envelope* de 90° das amostras tratadas superficialmente.

As amostras tratadas superficialmente apresentam alguma variabilidade em relação aos perfis das curvas, conseguindo-se mesmo distinguir dois conjuntos de curvas: um conjunto de amostras com polaridade inferior, do qual fazem parte todas as amostras tratadas superficialmente e revestidas com o 406 juntamente com a amostra LVL_wash_205_TS; e um outro conjunto de amostras com polaridade superior, do qual fazem parte todas as restantes amostras tratadas e revestidas com o 205.

Analisando a **Figura 4.5** verifica-se que todas as amostras tratadas superficialmente possuem baixa molhabilidade face às soluções alcoólicas, sendo a amostra LVL_wash_406_TS a menos molhável uma vez que é a amostra que possui maior distância entre os pontos e a curva. A baixa molhabilidade da superfície das rolhas de cortiça, face às soluções alcoólicas, extremamente benéfico já que as interações de adesão reduzidas evitam que substâncias da cortiça possam passar para o vinho. Para além disso, a baixa molhabilidade não permite a passagem de constituintes do vinho para fora da garrafa, situação muito importante, uma vez que a principal função da rolha é a vedação.

O *Wetting Envelope* de 90° de todas as amostras estudadas encontra-se em Apêndice, na **Figura C.3**. O *Wetting Envelope* de 120°, representado na **Figura 4.6**, ilustra a situação onde existe pouca afinidade entre a superfície e o líquido.

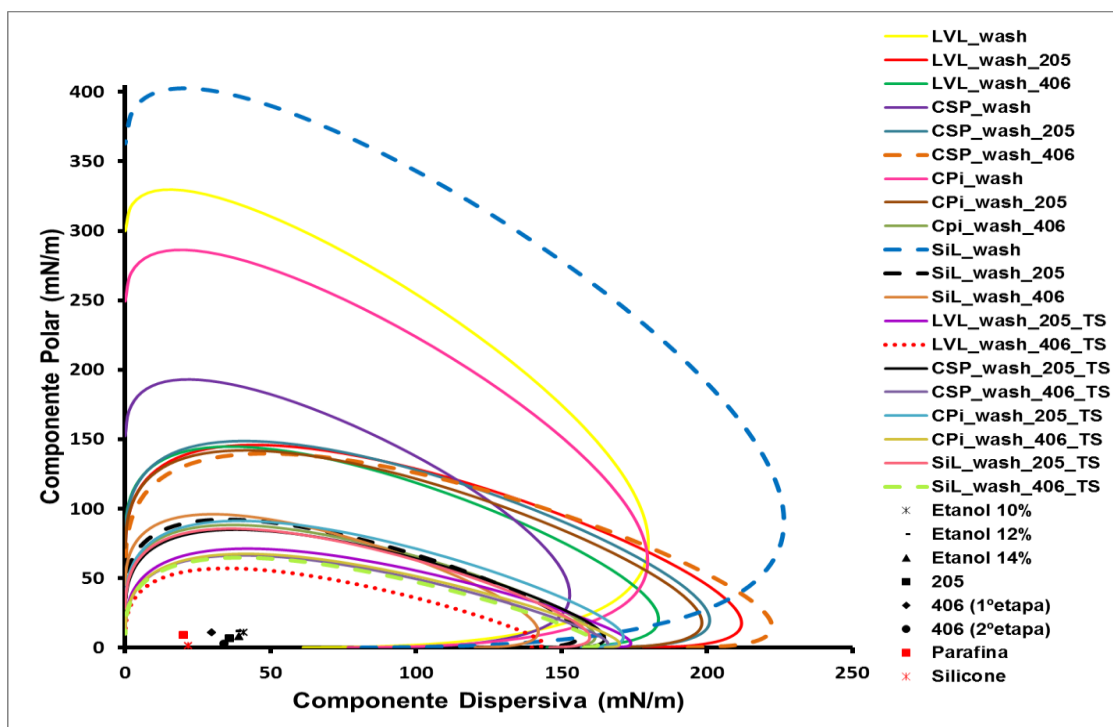


Figura 4.6 - *Wetting Envelope* de 120° de todas as amostras.

Como se pode verificar, pela **Figura 4.6**, todos os pontos referentes aos líquidos encontram-se dentro de todas as curvas de molhabilidade representadas. Pode-se com isto dizer que todas as amostras analisadas apresentam alguma molhabilidade face a esses líquidos embora seja reduzida. Também se pode observar que todas as amostras, com exceção das amostras lavadas, apresentam um perfil de curva com predominância da componente dispersiva. Este facto comprova, mais uma vez, que tanto o revestimento colorido como o tratamento de superfície com parafina e silicone tornam a superfície da rolha mais hidrofóbica.

A **Figura 4.7** comprova, uma vez mais, que para nenhuma amostra existe uma molhabilidade total em relação a todos os líquidos representados. Todos os pontos se encontram fora das curvas de molhabilidade.

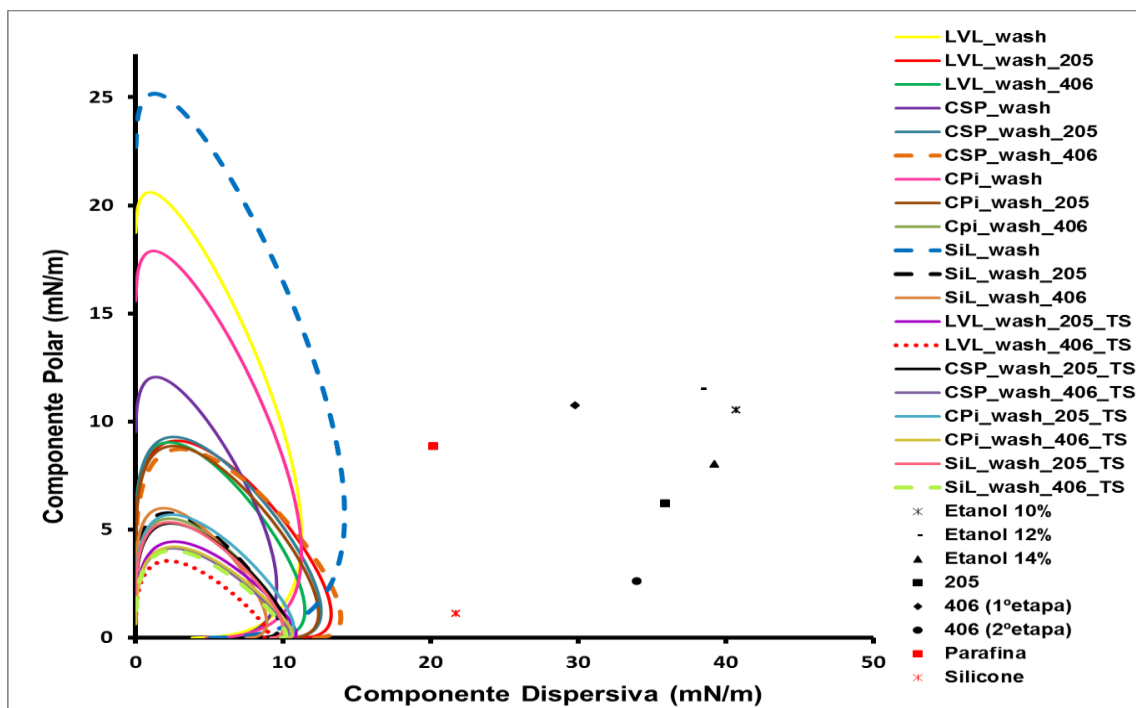


Figura 4.7 - *Wetting Envelope* de 0° de todas as amostras.

4.4 Análise e Caracterização do Tratamento de Superfície em rolhas de cortiça através da Espectroscopia FTIR-ATR

Com o intuito de melhor caracterizar e comparar as rolhas de diferentes fornecedores após o tratamento de superfície, efetuou-se análises espectroscópicas de FTIR-ATR às amostras lavadas e às amostras tratadas superficialmente com parafina e silicone.

Os espectros obtidos para as diferentes amostras de rolhas são idênticos aos espectros existentes na literatura [31], assim comparando os espectros foi possível identificar os picos mais intensos.

Os espectros obtidos referentes às amostras lavadas encontram-se na **Figura 4.8** e os espectros das amostras tratadas superficialmente na **Figura 4.9**. Os picos mais relevantes detectados através da análise dos espectros FTIR-ATR também se encontram assinalados nestas figuras.

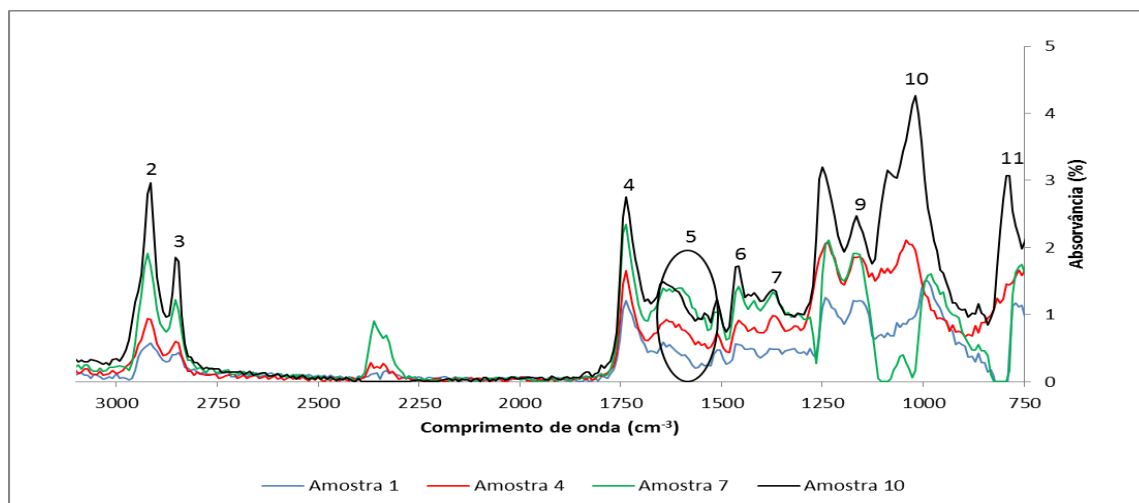


Figura 4.8 - Espectro FTIR-ATR das amostras lavadas.

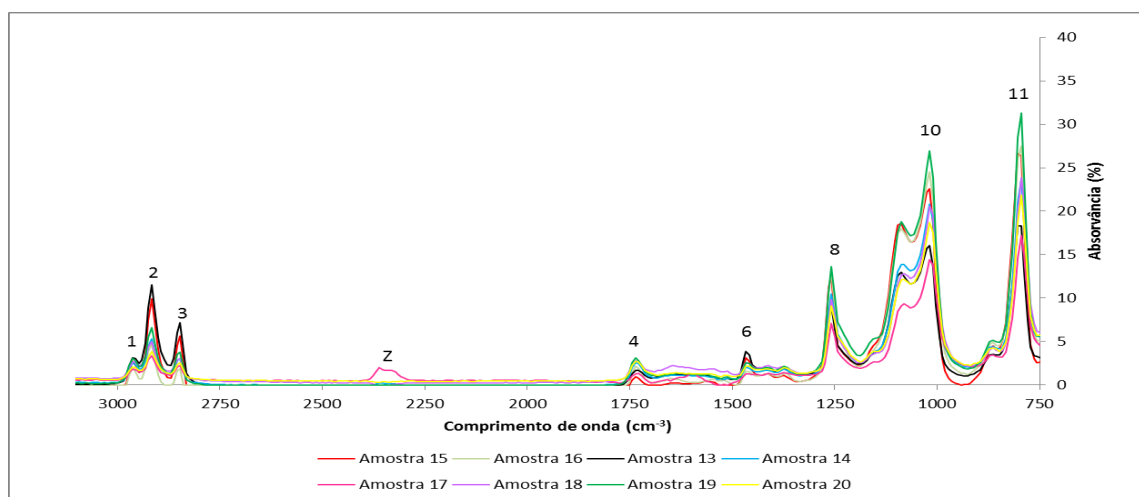


Figura 4.9 - Espectro FTIR-ATR das amostras tratadas superficialmente com parafina e silicone.

O comprimento de onda associado a cada pico e a respectiva atribuição encontra-se na **Tabela 4.3**. A intensidade de cada pico para cada amostra é apresentada na **Tabela 4.4**.

Tabela 4.3 - Estruturas químicas presentes na superfície da cortiça e na parafina e silicone detectadas através da análise de espectros de FTIR.

Pico	Comp. de onda (cm ⁻³)	Descrição	Atribuição
1	2954	Vibrações simétricas de CH ₃	Silicone
2	2916	Vibrações antissimétricas de CH ₃ e CH ₂	Parafina, Suberina, Celulose, Lenhina
3	2846	Vibrações simétricas de CH ₃ e CH ₂	Parafina, Suberina, Celulose, Lenhina
Z	2329	Vibrações de CO ₂	Ar
4	1728	Vibrações de C=O	Suberina, Lenhina
5	1635-1512	Vibrações de C=C	Suberina, Lenhina
6	1458	Vibração dos grupos CH ₃ e CH ₂	Suberina
		Vibração dos grupos CH ₂	Parafina
7	1373	Vibração simétrica de CH ₃	Celulose, Lenhina
8	1257-1242	Vibrações de CH ₃	Silicone, Lenhina
9	1157	Vibração assimétrica de C-O-C	Suberina, Hemiceluloses, Celulose e Lenhina
10	1018	Vibrações de Si-O	Silicone
		Vibrações de C-O	Celulose, Lenhina, Hemicelulose
11	794	Vibrações de Si-C	Silicone

Tabela 4.4 - Picos FTIR-ATR.

Pico	Comp. de onda (cm ⁻³)	Absorvância (%)											
		Amostras											
		1	4	7	10	13	14	15	16	17	18	19	20
1	2954	-	-	-	-	3	2	2	1	1	3	3	2
2	2916	1	1	2	3	12	5	10	5	3	5	7	4
3	2846	0	1	1	2	7	3	6	2	2	3	4	3
4	1728	1	3	3	4	1	2	1	2	1	3	3	3
5	1635-1512	1	1	1	1	1	1	0	1	1	2	1	1
6	1458	1	1	1	2	3	2	3	1	1	3	2	2
7	1373	0	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2
8	1257-1242	1	2	2	3	9	10	13	13	7	10	14	9
9	1157	1	2	2	2	4	4	5	5	3	4	5	4
10	1018	1	2	1	4	16	21	23	25	14	21	27	19
11	794	-	-	-	3	18	24	26	28	17	24	31	22

Analisando as duas figuras, observa-se que o pico 1 foi detetado nas amostras tratadas e não nas amostras lavadas. Isto indica que este pico está associado a algum constituinte do tratamento de superfície. Através de dados da literatura é possível constatar que, de facto, este pico é atribuído as vibrações simétricas do grupo metilo do silicone [31].

Os picos 2 e 3 estão associados às vibrações antissimétricas e simétricas das ligações dos grupos CH₃ e CH₂. O aumento de intensidade observado nas amostras tratadas em relação às respectivas amostras lavadas pode ser justificado pelo facto de a parafina conter basicamente grupos metilo que se irão sobrepor às bandas de absorção dos grupos metilo da cortiça [31].

O pico 4 está presente em todos os espectros o que faz acreditar que está associado a um tipo de ligação derivado da cortiça e não propriamente do tratamento de superfície. Recorrendo à literatura verifica-se que este pico deve-se, essencialmente, à ligação C=O dos grupos éster da suberina, o maior constituinte da cortiça [37]. Observando a **Tabela 4.4** constata-se um decréscimo de intensidade neste pico para as amostras tratadas. Isto é explicado pelo facto de a camada de parafina e silicone dificultar a detecção destes grupos da cortiça.

O conjunto de picos 5 é observado em todas as amostras. Estes picos correspondem, portanto, a grupos pertencentes à cortiça, mais concretamente às ligações C=C do anel aromático [2]. Em geral, as amostras tratadas apresentam uma ligeira diminuição da intensidade deste pico face as respectivas amostras lavadas, à exceção das amostras 13,14 e 18 que apresentam uma ligeira subida.

O pico 6 foi também detectado em todas as amostras. A este pico está associada a intensa vibração de ligações C-H dos grupos CH₃ e CH₂ da suberina [37]. Para além disso, no caso de a quantidade de parafina na superfície ser suficientemente elevado, este pico também é detectado associado aos grupos CH₂ da parafina [31]. Esta é a justificação para o facto de se ter verificado um ligeiro aumento da intensidade deste pico nas amostras tratadas. A amostra 13 foi aquela à qual se observou um maior aumento.

O pico 7 está presente em todas as amostras e corresponde à vibração simétrica das ligações C-H dos grupos CH₃ e CH₂ presentes na celulose e lenhina da cortiça [38]. Este facto justifica a pouca variabilidade de intensidade observada para todas as amostras, mesmo as tratadas.

O pico 9 é igualmente detectado em todas as amostras, indicando a vibração assimétrica de ligações C-O dos grupos éteres presentes na cortiça, mais especificamente, na suberina, hemiceluloses, celulose e lenhina [2].

Finalmente, a intensidade dos picos 8, 10 e 11 deve-se à forte absorção do silicone a estes comprimentos de onda. Mais especificamente, o pico 8 está associado ao grupo CH₃, o pico 10 às ligações Si-O e o pico 11 às ligações Si-C [31]. Facto que justifica o grande aumento de intensidade observado nas amostras tratadas. Para além disso, o pico 8 pode também estar associado a

deformações do anel aromático da lenhina e o pico 10 às ligações C-O de grupos C-OH presentes na cortiça [36]. Daí eles serem detectados também nas amostras lavadas, embora com menor intensidade.

Nos espectros referentes às amostras lavadas, o pico 11 é apenas detectado para a amostra 10, que corresponde à amostra SiL_wash. Este resultado indica que as amostras deste fornecedor (SiL) possui um composto à base de silício que todas as outras amostras não possuem e que advém, provavelmente, do processo de lavação a que foi sujeito, por exemplo devido à adição de silicatos. Isto justifica o facto de a amostra lavada deste fornecedor apresentar um componente polar muito superior a todas as outras amostras. Para além disso, justifica a diferença de comportamento face ao processo de revestimento e tratamento de superfície.

O pico Z, detectado em algumas amostras, está associado ao grupo CO₂ derivado da interferência do ar durante a análise [39]. Uma forma de se ter evitado este pico era ter feito calibrações mais frequentes ao aparelho.

4.4.1 Quantificação da Superfície Revestida com Parafina e Silicone

Tomando como referência o pico 4 para uma amostra sem tratamento de superfície, é possível tirar informações acerca da quantidade de tratamento na superfície de cada amostra. Para isso, basta relacionar a intensidade deste pico das amostras lavadas com as amostras tratadas, através da **Equação 4.1**.

$$RT (\%) = \left(1 - \frac{A_L}{A_T} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Onde,

RT = Percentagem de superfície total revestida

A_L = Absorvância da amostra lavada

A_T = Absorvância d amostra tratada com parafina e silicone

Um maior decréscimo da intensidade deste pico da amostra lavada para a amostra tratada é sinónimo de um melhor revestimento com parafina e

silicone. A percentagem de superfície total revestida de cada amostra encontra-se na **Tabela 4.5**.

Tabela 4.5 - Percentagem de superfície total revestida das amostras tratadas com parafina e silicone.

Amostras	RT (%)
13	91
14	84
15	98
16	25
17	68
18	19
19	23
20	29

Os resultados obtidos dão conta de uma grande variação na quantidade de superfície revestida, na medida em que existe um conjunto de amostras com RT bastante elevado (amostras 13, 14 e 15) e um outro conjunto com RT muito reduzido (amostras 16, 18, 19 e 20). Observando a **Tabela 4.5** verifica-se que a amostra 15 é a melhor revestida apresentando 98% de superfície revestida. Por outro lado, a amostra 18 é a pior revestida uma vez que só apresenta cerca de 19% de superfície revestida.

Para averiguar de que forma o revestimento colorido, aplicado antes do processo de tratamento de superfície, influencia a superfície das amostras tratadas, realizou-se uma pequena análise FTIR-ATR a duas amostras revestidas com revestimento colorido diferente (amostras 8 e 9). O espectro obtido encontra-se na **Figura 4.10**.

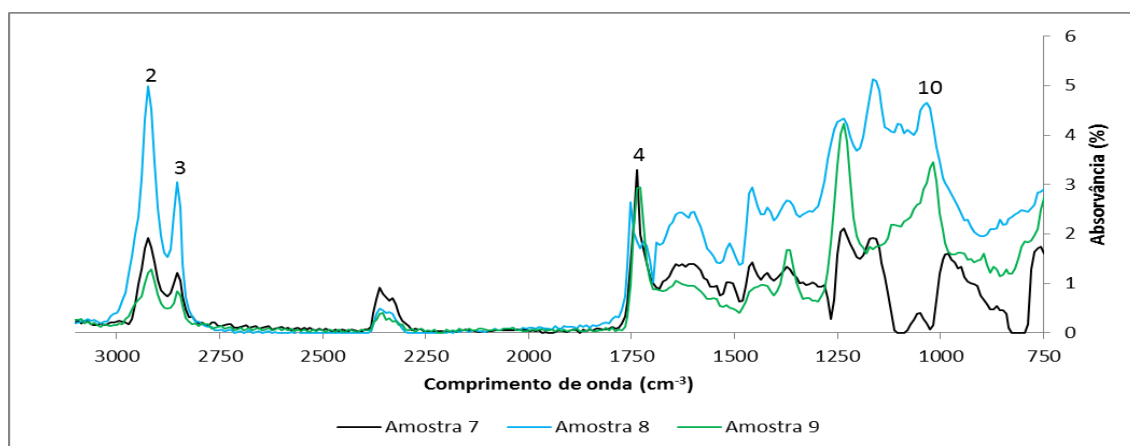


Figura 4.10 - Espectros FTIR-ATR da amostra lavada e amostras revestidas, com o revestimento 205 e 406, do CPi.

Como se pode observar, não há grande variação de intensidade do pico 4 da amostra lavada para as respectivas amostras revestidas com revestimento colorido 205 e 406. Logo, pode-se dizer que os valores obtidos para RT são uma boa aproximação da realidade. Por outro lado, o aumento da intensidade para os picos 2, 3 e 10 é notável. Existe, portanto, uma contribuição destes revestimentos coloridos para a intensidade destes picos nos espectros obtidos para as amostras tratadas. Devido a isto, o estudo da percentagem de parafina e silicone na superfície de cada amostra não pode ser determinada em termos quantitativos. Para isso teriam que ser feitas, também, análises FTIR-ATR a todas as amostras com revestimento colorido, para quantificar essa contribuição e eliminá-la dos espectros das amostras tratadas. Só desta forma se conseguiria quantificar a quantidade de parafina e silicone derivado do tratamento de superfície.

Comparando estes resultados com o estudo de molhabilidade realizado não se encontra qualquer relação entre a molhabilidade das amostras revestidas com o revestimento colorido 205 e 406 face à parafina e silicone e a percentagem de superfície total revestida com parafina/silicone das amostras tratadas superficialmente. Relembrando, a amostra 12 (SiL_wash_406) é a que apresenta menor molhabilidade em relação à parafina e ao silicone, enquanto que a amostra 6 (CSP_wash_406) é a mais molhável. Seria de esperar,

portanto, que a amostra 16 (CSP_wash_406_TS) apresentasse uma percentagem de superfície revestida elevada e a amostra 20 (SiL_wash_406_TS) um valor mais reduzido. Contudo isso não se verifica. A amostra 16 apresenta RT inferior à amostra 20.

Como os resultados obtidos de RT não nos fornecem qualquer informação acerca da quantidade de silicone e parafina separadamente na superfície da amostra, comparar estes resultados com as curvas de molhabilidade pode não ser muito correto. A elevada energia livre de superfície apresentada pela parafina faz com que esta possua uma maior afinidade com a cortiça, quando comparada com o silicone. Esta diferença de afinidade destes dois compostos (parafina e silicone) com a superfície da cortiça pode ter influência nos resultados obtidos de RT. Ou seja, uma amostra que, durante o processo de tratamento de superfície, teve maior contacto com parafina do que com silicone vai apresentar um RT superior. Através da **Figura 4.9** pode-se observar que, para o pico 11, a amostra 19 (SiL_wash_406_TS) é a que possui maior intensidade, indicando que esta amostra é a que possui maior quantidade de silicone na superfície, enquanto que a amostra 13 (LVL_wash_205_TS) é a que possui maior intensidade para os picos 2 e 3, sendo a amostra que apresenta maior quantidade de parafina. Comparando estas observações com os resultados de RT obtidos para estas amostras (amostras 19 e 13) comprova-se o referido anteriormente. A amostra 19, que na sua superfície, apresenta quantidade de silicone superior à quantidade de parafina, apresenta também reduzido valor de RT, cerca de 29%. Por outro lado, a amostra 13, que apresenta maior quantidade de parafina do que silicone, possui um RT de cerca de 91%.

Em relação aos diferentes revestimentos coloridos, pode-se observar, que no geral, as amostras revestidas com o revestimento colorido 205 apresentaram percentagem de RT superior às respetivas amostras revestidas com o revestimento colorido 406. Apenas as amostras 19 e 20 apresentaram valores de RT bastante próximos. Estes resultados podem indicar que os revestimentos coloridos aplicados têm influência no melhor /pior tratamento de superfície das amostras.

Em geral, este estudo permitiu-nos observar que existe uma grande variabilidade em relação à superfície das amostras tratadas, tanto no que diz respeito à percentagem de superfície revestida com parafina e silicone como em relação às percentagens de cada um dos constituintes. A variabilidade da composição das amostras lavadas, derivadas da variabilidade do processo de lavação a que foram sujeitas, diferenças de condições processuais durante o tratamento de superfície, ou até mesmo, a variabilidade da composição da cortiça, podem estar diretamente relacionados com este facto. Fatores associados à realização da análise podem também ter uma relação direta na variabilidade dos espectros obtidos, nomeadamente, a força de aperto do parafuso. Diferentes forças de aperto implicam diferenças entre o contacto da amostra com o sensor e consequentemente maior ou menor penetração do feixe, resultando no maior ou menor absorvância medida.

5. Conclusões

A presente dissertação teve como objectivo estudar o comportamento de rolhas de diferentes fornecedores face ao processo de revestimento colorido e tratamento de superfície aplicado pela CSP. Através deste trabalho pretendeu-se averiguar se todas as rolhas utilizadas obedecem aos requisitos finais desejados, independentemente do processo de lavação a que tenham sido sujeitos, antes de serem adquiridos pela CSP.

Para isso foram realizados estudos de molhabilidade a diferentes amostras através da elaboração de *Wetting Envelopes*, na qual foram traçadas curvas de molhabilidade recorrendo à medição de ângulos de contacto e cálculo das componentes polar e dispersiva através do método de OWRK. Para além disso, foi feita uma análise FTIR-ATR às amostras sujeitas a tratamento de superfície para uma melhor caracterização da superfície da rolha.

As curvas de molhabilidade obtidas permitiram concluir que, de uma forma geral, as amostras de diferentes fornecedores têm comportamento idêntico face ao processo de revestimento colorido, a exceção das amostras do SiL. Contudo, os resultados levam a acreditar que todas as rolhas utilizadas pela CSP obedecem aos requisitos finais desejados: não molhabilidade das amostras tratadas superficialmente face às soluções alcoólicas, não havendo necessidade de diferenciação do processo de produção entre as rolhas próprias e as rolhas adquiridas de outras empresas.

Comparando o *Wetting Envelope* das amostras lavadas, amostras revestidas e amostras tratadas verifica-se que, de uma forma geral, as amostras lavadas são as que possuem uma componente polar mais acentuada, seguida das amostras revestidas, sendo as amostras tratadas as que possuem menor polaridade e menor componente dispersiva. Conclui-se, portanto, que tanto o revestimento colorido como o tratamento de superfície à base de parafina e silicone contribuem para diminuir a molhabilidade das amostras. O facto de as amostras lavadas serem altamente polares é desejável uma vez que a etapa seguinte do processo produtivo é o revestimento. Quando se compara as amostras com diferentes revestimentos, verifica-se que, na generalidade, as amostras revestidas com o revestimento 406 apresentam energias livre de superfície inferiores às correspondentes amostras revestidas

com o revestimento 205. Estes resultados podem indicar que o processo de revestimento feito em duas etapas é mais eficaz, no que toca à diminuição da molhabilidade da superfície.

De forma a prever o comportamento da superfície destas amostras em contacto com o vinho, comparou-se as curvas de molhabilidade com três soluções alcoólicas. Verificou-se que todas as amostras são molháveis em alguma extensão, contudo as amostras sujeitas a tratamento de superfície são as que possuem menor molhabilidade, pois os pontos das soluções alcoólicas encontram-se fora das curvas de 90° destas amostras. A Amostra 14 foi a que apresentou menor molhabilidade e a Amostra 10 foi a mais molhável.

A análise FTIR-ATR permitiu melhor caracterizar as superfícies das amostras tratadas, uma vez que permitiu quantificar a percentagem total de superfície revestida por silicone e parafina. Os resultados obtidos indicaram que a amostra 15 foi a que apresentou melhores resultados, com mais de 98% de superfície revestida. A amostra 18 foi a que apresentou menor percentagem de superfície revestida, cerca de 19%. Esta discrepância de valores pode estar relacionada com a variabilidade da composição das amostras lavadas, que pode por sua vez relacionar-se não só com a composição da cortiça mas também com o processo de lavação a que foram sujeitas. Diferentes condições processuais durante o tratamento de superfície, assim como factores associados à análise FTIR-ATR, como a força de aperto do parafuso, podem também ter tido influência nos resultados obtidos.

Esta análise permitiu também detetar a existência de um composto na amostra lavada do SiL, que não existiu em mais nenhuma amostra. Este facto permitiu justificar a diferença de comportamento desta amostra em relação a todas as outras, após o revestimento colorido.

Como trabalho futuro pode-se referir a realização de testes de molhabilidade para rolhas lavadas e tratadas superficialmente, sem revestimento colorido. Este estudo pode ser interessante para determinar qual o contributo do revestimento colorido na obtenção dos requisitos exigidos em termos de vedação e extração da rolha e no comportamento da rolha em contacto com o vinho. Outra sugestão é relacionar os resultados obtidos com os testes de molhabilidade com as diferenças de lavação.

Em relação à análise FTIR-ATR, seria interessante realizar a análise para amostras revestidas e quantificar a percentagem de parafina e silicone presentes na superfície das amostras. Os resultados obtidos relacionados com ensaios de força de extração, inserções e progressões em garrafa permitiriam a optimização da quantidade de tratamento de superfície a ser aplicada.

Bibliografia

- [1] APCOR; *Kit técnico sobre rolhas de cortiça*. Santa Maria de Lamas: APCOR, 2004
- [2] Santos, C. I. N. F., Optimization of polymeric coating of natural cork stoppers. Tese de mestrado em Engenharia Biológica, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, 2012.
- [3] Cork Supply Portugal. <http://www.corksupply.com/> (Consultado em Janeiro, 2014)
- [4] Bicho, M. M. F. S. F.; *A rolha de cortiça: da floresta á utilização*. Santa Maria de Lamas: APCOR - Associação Portuguesa de Cortiça, 2003
- [5] APCOR; *Cortiça – os factos*.
<http://www.apcor.pt/artigo.php?art=344> (Consultado em Fevereiro, 2014).
- [6] Gil, L.; *A cortiça como material de construção: Manual Técnico*. APCOR – Associação Portuguesa de Cortiça. 2010
- [7] Moreira, M. E. C.; *A Cortiça: suas características e propriedades*. Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2010.
<http://www.cifap.utad.pt/A%20cortica.pdf> (Consultado em Janeiro, 2014)
- [8] Ribeiro, L. F., Comportamento à compressão e tração da cortiça: estudo numérico. Tese de mestrado em Engenharia Mecânica, Universidade de Aveiro, 2010.
- [9] Dicionário da Língua Portuguesa 2013. Porto: Porto Editora, 2013.
- [10] APCOR; *Cortiça, Cultura, Natureza, Futuro: Cortiça - matéria-prima*. Cork Information Bureau 2010.
- [11] FORTES, M.A.; *A Cortiça*. 2ª ed.; IST Press, 2004.

- [12] APCOR; *Cortiça, Cultura, Natureza, Futuro: Rolhas de Cortiça*. Cork Information Bureau 2010.
- [13] Fórum Projeto; *A Utilização e a Valorização da Propriedade Industrial no Sector da Cortiça*. Coleção Leituras de Propriedade Industrial - Vol. III. Instituto Nacional da Propriedade Industrial; INPI: Lisboa, 2005.
- [14] Natural, G.d.U.d.R.d.C.; *Guia Internacional para a compra de Rolhas de Cortiça para Vinhos Tranquilos*. C.E.Liège, 2007.
- [15] Gil,L.; *A Cortiça- Produção, Tecnologia e aplicação*. INETI: Lisboa, 1998.
- [16] Santos, J. C., Gomes, T. M., Sampaio, V. G., Processo de Fabricação de tintas. Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo – CCA/UFES, 2012.
- <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABXTEAH/processo-fabricacao-tintas#>
- (Consultado em Janeiro, 2014)
- [17] Yamanaka, H. T., *Guia técnico ambiental tintas e vernizes - série P+L*. CETESB: São Paulo, 2008.
- [18] Donadio, P. A., *Águia Química - Manual básico sobre tintas*. ABRAFI: Brasil, 2011.
- [19] Gabel, J., Kjellander, C., de Vries, I., Andriessen, R., Blom, P., Surface energy patterning for continuous coating processes: A route to high throughput organic lighting and signage devices. 15º Simpósio Internacional de Revestimento Ciência e Tecnologia, Setembro de 2010, São Paulo, Minnesota.
- [20] Rodrigues, D. M. C. F. S., Caracterização de Tintas Alquílicas por THM-GC-MS, FTIR in situ e FTIR-Ms: estudo da obra “Francisco de Assis” de Álvaro Lapa. Tese de mestrado em Química Tecnológica, Universidade de Lisboa, 2012.
- [21] Yuan, Y., Lee, T. R., *Contact Angle and Wetting Properties*. Springer Series in Surface Sciences **2013**, 5, 3-34.

[22] Attension, Surface Tension.

<http://www.attension.com/applications/measurements/surface-tension>

(Consultado em 21-02-2014).

[23] MemRE, Contact Angle.

http://membranes.edu.au/wiki/index.php/Contact_Angle (Consultado em 20-02-2014)

[24] KRUSS, Surface Free Energy.

<http://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/surface-free-energy/>

(Consultado em Fevereiro, 2014).

[25] Zisman, W. A. - Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*. Washington D. C.: American Chemical Society, 1964. Cp 1, 43, 1-51.

[26] Bahramian, A., Evaluating Surface Energy Components of Asphalt Binders Using Wilhelmy Plate and Sessile Drop Techniques. Projeto de licenciatura em Engenharia Rodoviária e Ferroviária, KTH - Faculdade de Arquitetura e Ambiente Construído de Estocolmo, Suécia, 2012.

[27] Nguyen, T., Johns, W. E., Polar and Dispersion Force Contributions to the Total Surface Free Energy of Wood. *Wood Science and Technology* **1978**, 12, 63-74.

[28] DataPhysics; *Introduction into Methods of Measuring and Analyzing Contact Angles for the Determination of Surface Free Energies of Solids*. Manual de Ângulos de Contacto. 2002

[29] Subedi, D. P., Contact Angle Measurement for the Surface Characterization of Solids. *The Himalayan Physics* **2011**, 2, 1-4.

[30] Luz, A. P., Ribeiro, S., Pandolfelli, V. C., Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials. *Cerâmica* **2008**, 54, 174-183.

- [31] Gaitano, G.G., Ferrer, M. A. C., Definition of QC Parameters for the Practical use of FTIR-ATR Spectroscopy in the Analysis of Surface Treatment of Cork Stoppers. *Journal of Wood Chemistry and Technology* **2013**, 42, 217-233.
- [32] PerkinElmer; *Technical Note: FT-IR Spectroscopy*.
http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf (Consultado em Maio, 2014)
- [33] Figueiredo, A. B., Evtuguin, D. V., Monteiro, J., Cardoso, E. F., Mena, P. C., Cruz, P., Structure-Surface Property Relationships of Kraft Papers: Implication on Impregnation with Phenol-Formaldehyde Resin. *Industry & Engineering Chemistry Research* **2011**, 50, 2883–2890.
- [34] Jones, R. G., Ando, W., Chojnowski, J.; *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of their Synthesis and Applications*. 1^oed. Holanda: Kluwer Academic Publishers, 2000.
- [35] Rua, P.F. L., Optimização de revestimentos poliméricos para rolhas de cortiça. Tese de mestrado em Engenharia Química, Universidade de Aveiro, 2011.
- [36] Gonzalez-Adrados, J. R., Garcia-Vallejo, M. C., Caceres-Esteban, M. J., Garcia de Ceca, J. L., Gonzalez- Hernandez, F., Calvo-Haro, R., Control by ATR-FTIR of surface treatment of cork stoppers and its effect on their mechanical performance. *Journal of the International Academy of Wood Science* **2012**, 46, 349-360.
- [37] Mattinem, M. L., Filpponen, I., Jarvinen, R., Li, B., Kallio, H., Lehtinen, P., Argyropoulos, D., Structure of the polyphenolic component of suberin isolated from potato (*Solanum tuberosum* var. Nikola). *Journal of agricultural and food chemistry* **2009**, 57, 9747-9753.

- [38] Loureiro, P. E., Fernandes, A. J., Carvalho, M. G., Evtuguin, D. V., The assessment of chromophores in bleached cellulosic pulps employing UV-Raman spectroscopy. *Carbohydrate Research* **2010**, 345, 1442-1451.
- [39] Gerakines, P. A., Schutte, W. A., Greenberg, J. M., Van Dishoeck, E. F., The infrared band strengths of H₂O, CO and CO₂ in laboratory simulations of astrophysical ice mixtures. *Astronomy & Astrophysics* **1995**, 296, 810-818.

Apêndice

A. Ângulos de Contacto

Nesta secção apresentam-se os resultados obtidos na medição dos ângulos de contacto para as diferentes amostras com os três líquidos de teste utilizados, assim como a respetiva média e desvio padrão.

Tabela A.1 – Ângulos de Contacto das amostras do LVL para Água, Formamida e Diiodometano.

LVL															
	Amostra 1			Amostra 2			Amostra 3			Amostra 13			Amostra 14		
Medição	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano
1	84,16	85,98	97,26	98,86	87,49	82,61	100,97	90,18	82,99	137,60	121,34	91,68	134,32	130,44	98,17
2	82,36	84,69	97,87	95,13	90,64	87,96	97,19	92,69	83,20	138,09	120,72	93,14	135,82	132,88	93,62
3	81,96	89,47	94,66	100,06	92,33	88,87	97,46	93,15	81,34	132,25	120,48	92,87	135,97	129,42	99,05
4	83,21	89,86	98,55	96,67	93,56	88,81	98,63	94,61	81,31	139,48	123,22	99,13	131,23	129,82	94,48
5	81,37	88,63	100,42	98,07	91,32	86,75	99,86	99,66	83,27	138,04	124,68	87,73	138,50	126,21	97,35
6	83,54	91,87	99,18	100,65	90,71	82,49	97,67	90,41	83,95	135,05	122,49	93,88	138,80	131,84	92,93
7	84,55	92,21	98,37	99,56	93,98	82,19	100,06	92,79	87,22	139,16	129,24	99,65	137,96	128,24	96,02
8	84,96	91,85	100,38	97,78	89,97	82,69	99,46	94,91	82,87	135,87	121,34	98,07	138,62	134,46	98,88
9	83,88	88,37	99,44	100,05	90,21	85,66	100,31	95,59	81,18	135,29	126,43	94,18	136,21	129,64	95,56
10	82,82	91,80	96,55	99,32	87,04	88,74	99,83	93,89	87,78	138,04	125,30	97,45	137,55	134,28	94,40
Média	83,3	89,5	98,3	98,6	90,7	85,7	99,1	93,8	83,5	136,9	123,5	94,8	136,5	130,7	96
DesvPad	1,2	2,6	1,8	1,7	2,3	2,9	1,3	2,7	2,3	2,2	2,9	3,8	2,4	2,6	2,2
%	1%	3%	2%	2%	3%	3%	1%	3%	3%	2%	2%	4%	2%	2%	2%

Tabela A.2 – Ângulos de Contacto das amostras da CSP para Água, Formamida e Diiodometano.

CSP															
Medição	Amostra 4			Amostra 5			Amostra 6			Amostra 15			Amostra 16		
	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano
1	95,78	98,98	95,31	96,81	95,84	84,44	96,54	93,13	84,71	145,81	133,18	99,88	137,81	126,51	94,38
2	94,44	93,74	100,52	97,29	94,30	87,61	98,72	91,38	82,45	141,54	130,32	97,54	123,80	122,71	93,11
3	91,93	97,77	101,57	100,21	91,39	84,09	96,19	92,31	81,37	142,32	135,90	93,08	138,32	125,03	92,76
4	95,48	95,19	99,51	100,99	92,87	85,89	99,84	93,68	83,48	143,32	135,40	95,04	136,51	126,62	94,26
5	97,54	92,82	94,76	94,36	90,57	86,85	100,41	93,61	83,49	143,83	130,01	97,46	137,23	124,99	96,65
6	97,56	91,36	98,65	94,58	90,48	84,36	100,83	91,11	82,79	147,72	134,96	98,84	136,24	126,25	93,97
7	92,27	92,91	97,76	97,11	94,86	85,16	100,38	92,60	81,59	145,30	132,36	95,64	137,45	127,13	96,97
8	94,00	91,91	95,55	99,25	96,09	87,50	100,41	90,08	81,46	147,06	134,61	98,24	139,37	125,42	95,29
9	95,28	96,76	100,02	100,77	91,74	85,88	97,54	91,88	83,10	148,24	138,07	94,89	136,39	126,96	95,43
10	94,67	93,02	97,71	98,33	92,38	89,82	99,34	93,38	81,58	143,68	136,96	93,83	138,88	123,41	92,50
Média	94,9	94,4	98,1	98	93,1	86,2	99	92,3	82,6	144,9	134,2	96,4	136,2	125,5	94,5
DesvPad	1,9	2,6	2,3	2,4	2,1	1,8	1,7	1,2	1,1	2,3	2,7	2,3	4,5	1,5	1,5
%	2%	3%	2%	2%	2%	2%	2%	1%	1%	2%	2%	2%	3%	1%	2%

Tabela A.3 - Ângulos de Contacto das amostras da CPi para Água, Formamida e Diiodometano.

CPi															
Medição	Amostra 7			Amostra 8			Amostra 9			Amostra 17			Amostra 18		
	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano
1	81,64	102,88	85,23	97,62	91,02	87,50	111,57	97,24	92,90	146,82	135,24	93,32	137,03	120,54	93,07
2	84,12	100,07	91,93	97,20	91,34	89,60	106,30	105,81	93,09	147,77	134,19	95,25	135,78	123,33	94,62
3	88,16	99,75	85,89	100,44	98,72	83,14	110,21	100,97	95,30	147,98	138,51	97,39	139,33	124,30	94,81
4	82,34	98,43	89,67	95,84	99,47	81,61	113,24	98,02	92,25	145,65	138,31	97,77	133,43	122,67	92,97
5	85,56	97,08	82,97	100,64	99,08	89,48	113,47	96,86	93,55	144,67	138,55	93,48	134,76	125,36	96,97
6	80,90	101,98	90,35	100,18	99,12	85,28	103,05	98,09	96,10	144,45	138,42	95,53	136,29	124,75	94,55
7	81,23	98,83	89,54	99,93	92,67	82,30	111,45	100,66	94,68	142,02	134,96	94,26	136,05	123,70	95,79
8	88,18	98,96	91,66	100,81	93,05	86,24	111,06	95,70	95,94	143,26	134,77	95,88	135,41	123,29	94,92
9	82,66	100,02	89,32	95,75	92,78	82,36	107,43	101,77	94,53	144,49	134,77	94,75	137,68	121,83	98,09
10	80,06	97,33	88,54	98,40	93,54	87,19	111,21	95,10	97,03	148,84	134,22	93,40	135,22	120,72	95,02
Média	83,9	99,5	88,4	98,7	95,1	85,5	109,9	99	94,5	145,6	136,2	95,1	136,1	123	95,1
DesvPad	2,8	1,8	3,1	2	3,5	3	3,3	3,3	1,6	2,2	2	1,6	1,6	1,6	1,6
%	3%	2%	3%	2%	4%	4%	3%	3%	2%	2%	1%	2%	1%	1%	2%

Tabela A.4 - Ângulos de Contacto das amostras do SiL para Água, Formamida e Diiodometano.

SiL															
	Amostra 10			Amostra 11			Amostra 12			Amostra 19			Amostra 20		
Medição	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano	Água	Formamida	Diiodometano
1	77,24	78,90	91,45	105,35	105,13	91,16	103,47	100,83	94,09	146,67	135,59	99,06	139,04	121,42	99,79
2	80,89	82,35	93,60	105,13	102,22	90,26	105,50	108,40	90,33	148,03	138,62	97,60	137,65	121,59	97,67
3	80,90	85,91	97,20	105,52	101,79	90,92	103,66	104,58	97,50	144,65	139,44	97,82	138,59	123,50	96,23
4	78,33	85,66	96,48	109,55	107,52	91,69	109,50	101,78	90,91	147,74	139,11	92,87	135,72	122,48	98,49
5	71,20	79,63	92,34	110,67	103,83	91,79	109,24	106,35	97,48	142,98	139,93	95,88	136,91	122,49	97,09
6	76,06	79,78	91,62	104,84	104,31	91,49	110,90	105,63	98,32	146,58	135,62	96,12	138,90	123,65	97,98
7	78,15	78,17	91,91	106,84	105,73	91,45	109,55	109,64	97,44	143,19	138,96	96,05	134,67	122,46	99,42
8	77,51	77,13	92,72	110,27	103,13	91,66	110,28	100,81	92,63	146,35	139,63	97,33	137,97	121,37	92,84
9	71,32	77,45	91,07	110,65	104,66	90,31	105,26	106,47	92,08	146,78	139,76	91,26	138,41	121,98	98,78
10	71,23	80,05	93,34	107,68	107,52	90,23	104,60	103,20	90,74	147,46	139,68	98,22	133,80	121,62	94,50
Média	76,3	80,5	93,2	107,3	104,6	91,1	107,2	104,8	94,2	146,0	138,6	96,2	137,2	122,3	97,3
DesvPad	3,8	3,2	2,1	2,3	2,0	0,6	2,9	3,1	3,2	1,8	1,6	2,4	1,8	0,8	2,2
%	5%	4%	2%	2%	2%	1%	3%	3%	3%	1%	1%	3%	1%	1%	2%

B. Tensão Superficial

Tabela B.1 – Ângulos de contacto da amostra de parafina e parâmetros necessários para a elaboração do gráfico da parafina.

Placa	s_s (mN/m)	s_s^d (mN/m)	s_s^p (mN/m)	$q_{PF} (^\circ)$	$1+\cos(q_{PF})$	$\sqrt{s_s^p}$	$x=\sqrt{s_s^d/s_s^p}$	$y=(1+\cos q)/(2*\sqrt{s_s^p})$
Alumínio	33,32	32,26	1,06	75,19	1,256	1,03	5,52	0,610
Inox	33,9	31,41	2,49	72,789	1,296	1,58	3,55	0,411
Vidro	61,81	18,53	43,27	43,749	1,722	6,58	0,65	0,131

Tabela B.2 - Parâmetros retirados do gráfico da parafina e respectivos componentes polar e dispersiva da amostra.

Dados do gráfico						
m	b	s_l (mN/m)	m^2	b^2	s_l^d (mN/m)	s_l^p (mN/m)
0,09834	0,065066	29,034	0,01	0,004234	20,19	8,84

C. Wetting Envelope

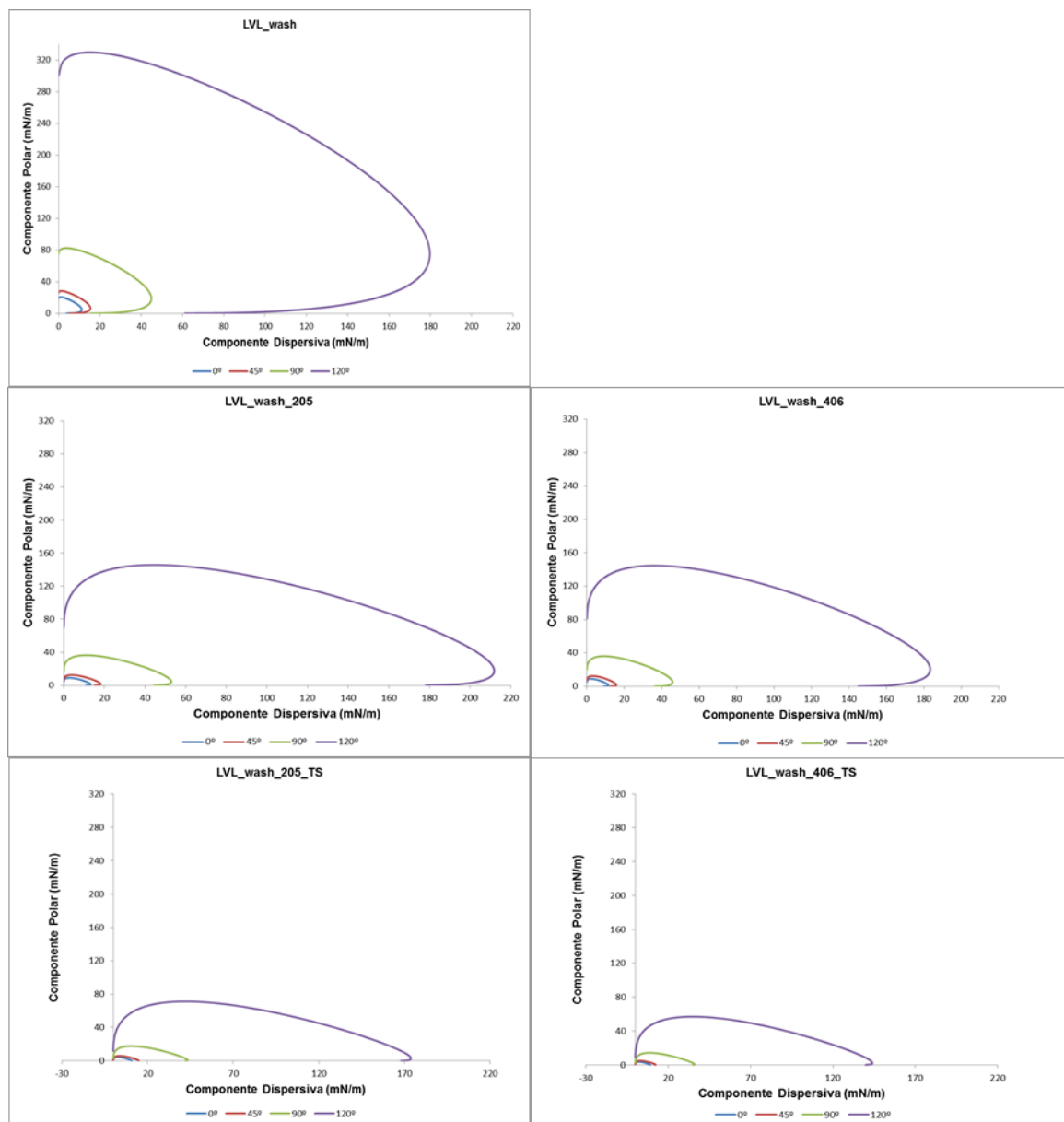


Figura C.1 - *Wetting Envelopes* das cinco amostras da LVL.

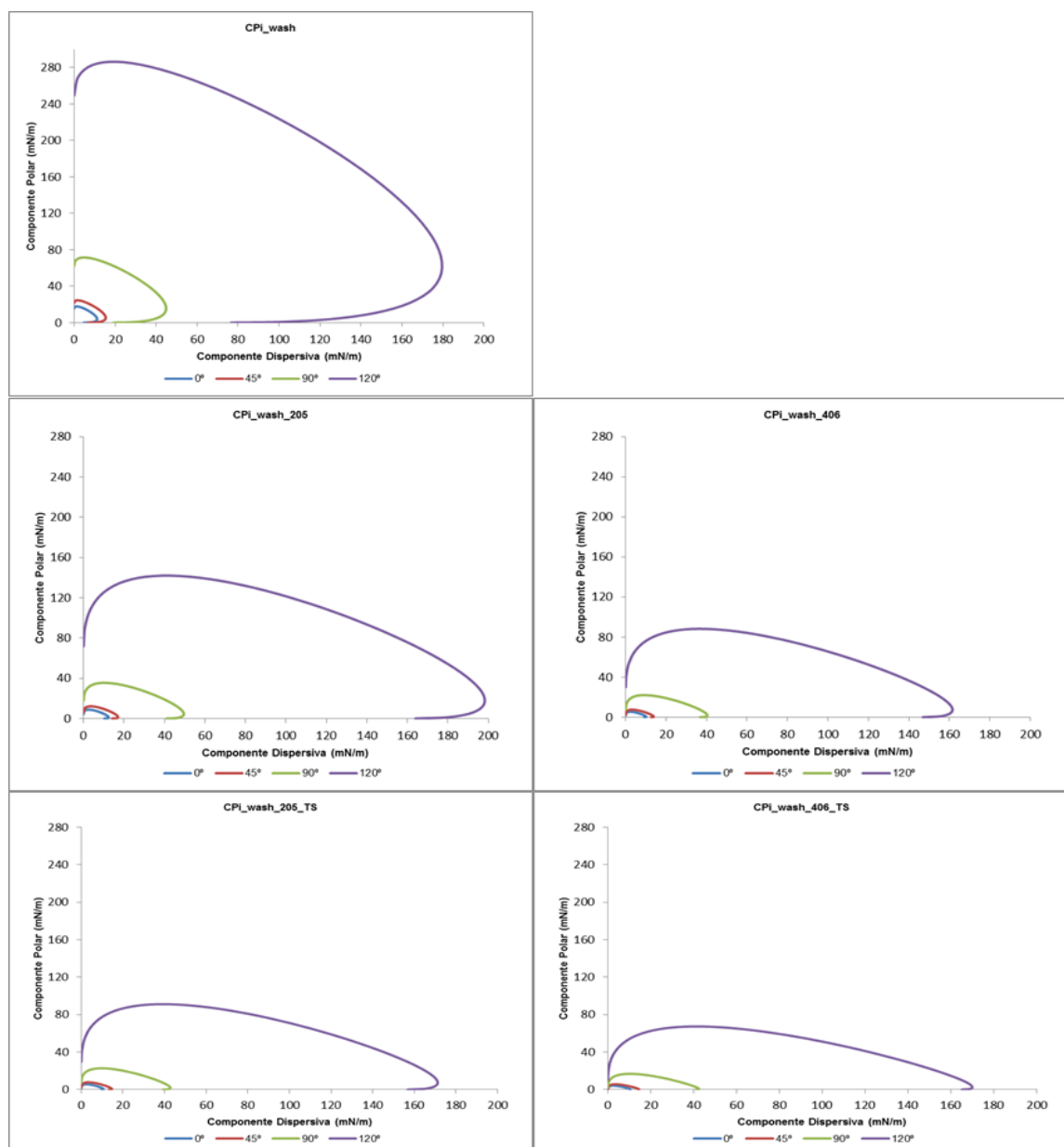


Figura C.2 - *Wetting Envelopes* das cinco amostras de CPI.

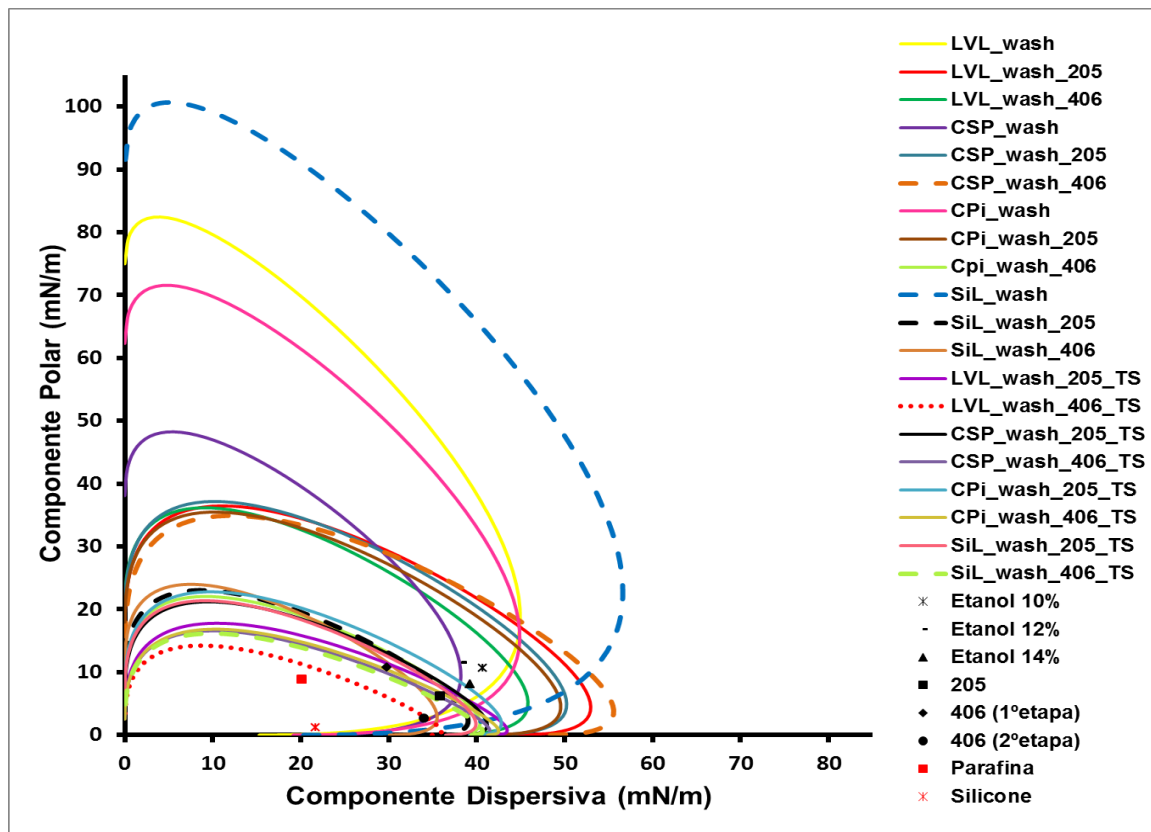
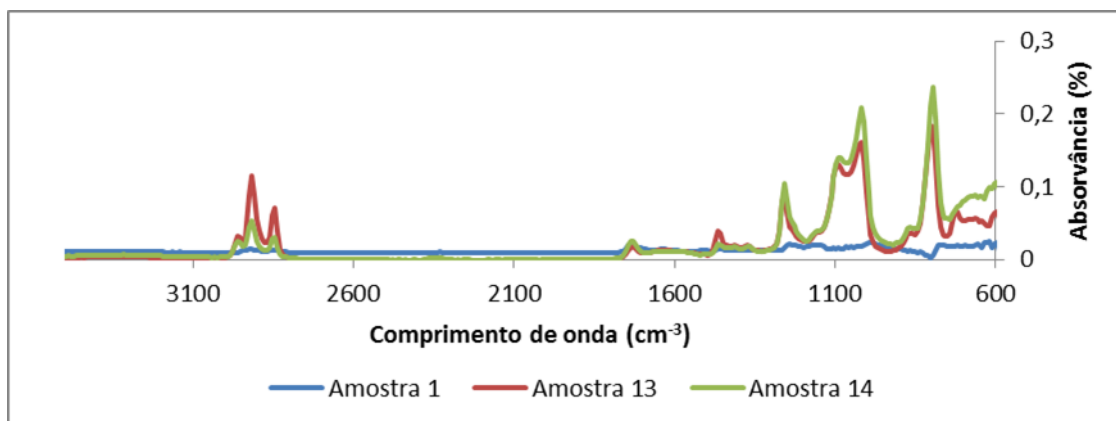
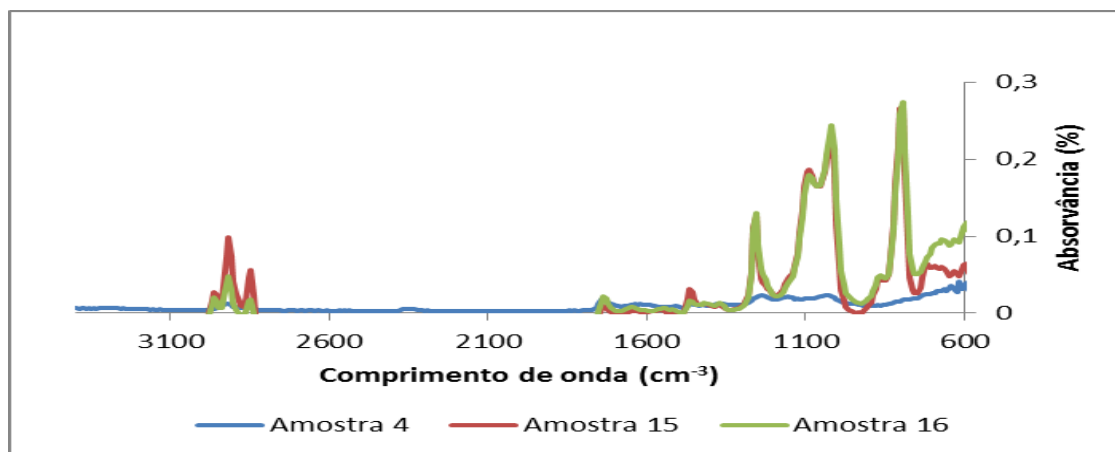
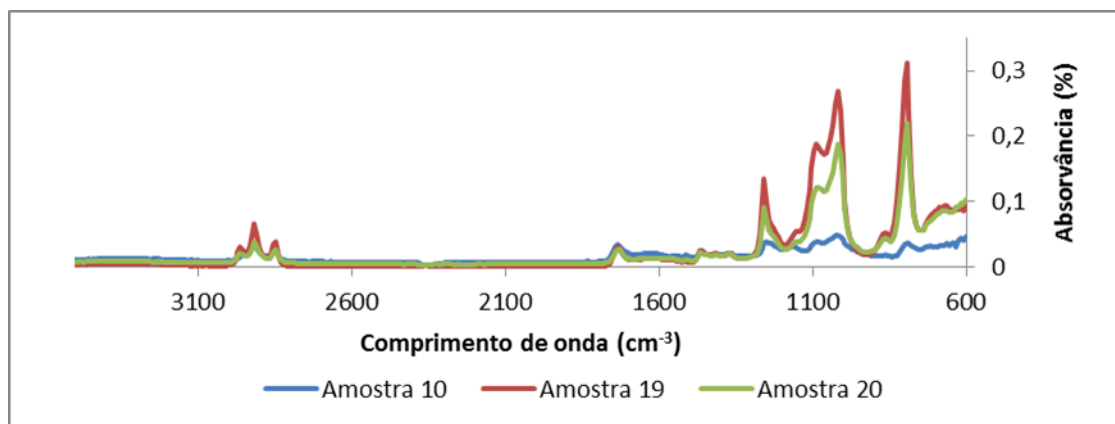


Figura C.3 – *Wetting Envelope* de 90° de todas as amostras.

D. Espectros FTIR-ATR**Figura D.1** - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: LVL)**Figura D.2** - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: CSP)**Figura D.3** - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: SiL)

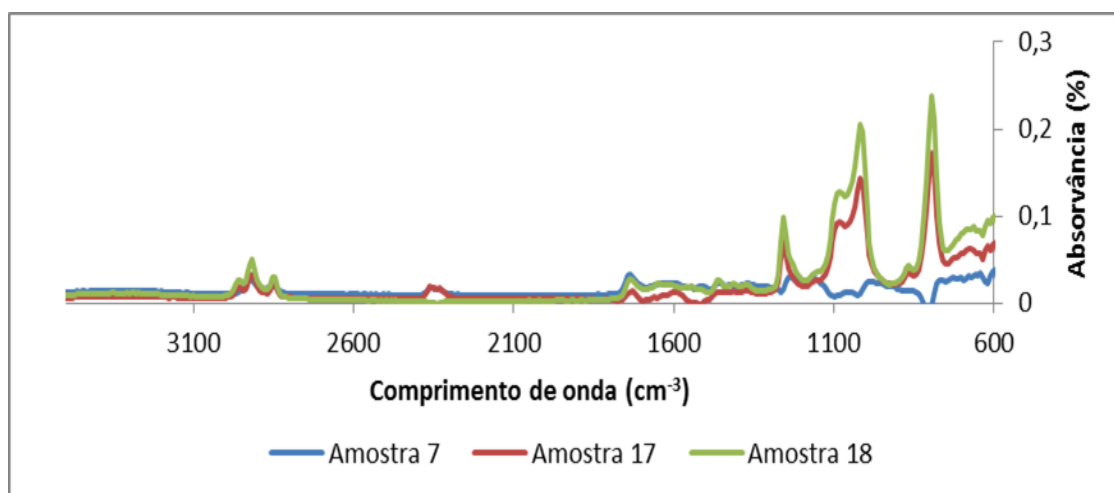


Figura D.4 - Espectros FTIR-ATR (Fornecedor: CPi)